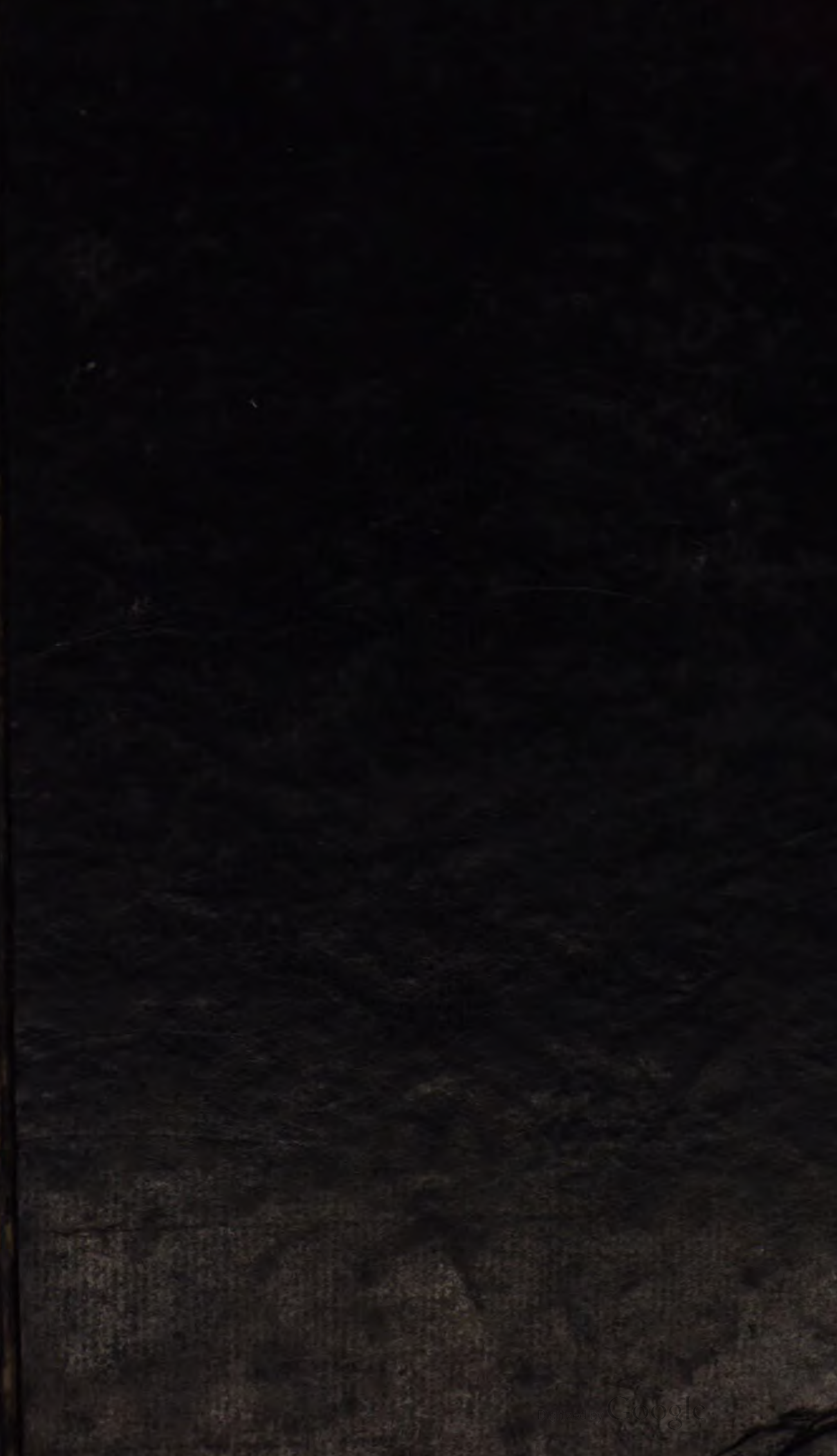






Journal

für

Chemie und Physik

in Verbindung

mit

mehreren Gelehrten

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger.

XXXXIII. Band.

Halle,

in der Expedition des Vereins zur Verbreitung von Naturkenntnifs,

1825.

Jahrbuch
der
Chemie und Physik

XIII. Band.

Unter besonderer Mitwirkung

der HH. Bischof, Bluff, Brandes, Du-Ménil, Giseke, Günther, Hermann, Lambert, Liebig, Meißner, Nasse, Nöggerath, Pleischl, Sommer, Stoltze, Stromeyer und Zenneck,

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger.

Halle,

in der Expedition des Vereins zur Verbreitung von Naturkenntniſs,

1825.

Jahrbuch
der
Chemie und Physik
für 1825.

Als eine Zeitschrift
des
wissenschaftlichen Vereins
zur Verbreitung
von
Naturkenntniſs und höherer Wahrheit
herausgegeben
vom
Dr. J. S. C. Schweigger.

Band I.

Halle,
in der Expedition des obigen mit den Frankischen
Stiftungen in Verbindung stehenden
Vereins.


BIBLIOTHECA · BODLEIANA

Inhaltsanzeige
des dreizehnten Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Ueber die gröſste

europäische Gediegen-Eisenmasse, meteorischen Ursprungs.

I.

Eine historisch-physikalisch-chemische Abhandlung

von

Dr. J. Nöggerath u. Dr. Gust. Bischof zu Bonn.

Nöggerath hatte bei seinen frühern Bereisungen der Eifel von verschiedenen Seiten die Nachricht erhalten, daſs bei Bitburg, nahe bei der Albacher Mühle, eine mehrere tausend Pfund schwere Masse von gediegenem und vollkommen geschmeidigem Eisen von unbekannter Herkunft liege. Seine Reisen hatten ihn aber nie an diesen Punkt geführt.

Bei der Anwesenheit des Herrn Dr. Chladni in Bonn im Jahr 1817, kam diese Sache wieder zur Sprache, und da es von besonderm Interesse erschien, darüber nähere Auskunft zu erhalten, so wurde von Seiten des Königl. Oberbergamts eine desfallsige Anfrage an den damaligen Königl. Landrath Herrn Simonis in Bitburg gerichtet. Herr Simonis ertheilte darüber unter dem 19. December 1817. folgende Nachrichten:

„Bei der Albacher Mühle — Bürgermeisterei Bitburg — unweit des Kyllflusses und der Metterischer Mühle, grub vor ungefähr 10 Jahren der Müller am Fuſse eines mit Gesträuch bedeckten Hügels, um den vorbeiführenden Weg zu erweitern; da fiel mit vieler Erde eine viereckige Masse von Eisen herunter. Sie wog 3300 Pfund, und ward nach Trier an einen Herrn Müller, der Besitzer eines Hüttenwerks gewesen seyn soll, für 16½ Kronthaler verkauft. Vor Abführung dieser Masse kam ein französischer Ingenieur von Luxenburg aus, um sie zu untersuchen. Ich begleitete ihn auf den Fleck; wir schlugen einige Stücke mit einem Hammer herunter, die der Ingenieur mitnahm. Das Eisen war gar nicht spröde, sondern löste sich nur in dünnen Blättchen ab.“

„Bei späterer Untersuchung der dortigen Gegend fand ich, daſs die über dem Hügel gebaueten Felder in einem Umfange mehrerer Morgen mit Eisenschlacken bedeckt waren, und überzeugte mich, daſs in alten Zeiten dort ein Hüttenwerk gestanden haben müsse, wovon wahrscheinlich diese Masse herrühre. Da aber auf dieser Anhöhe kein flieſsendes Wasser anzutreffen ist, ſo wird es wahrscheinlich, daſs das Hüttenwerk durch Wind oder Thier-Kräfte in Bewegung gesetzt worden ist.“

Chladni: (Ueber Feuer-Meteore und über die mit denselben herabgefallenen Massen. Wien 1819. S. 353.) nahm diese Notizen auf, und ordnete die Masse zu den problematischen Meteor-Eisen-Massen.

Da aber die Nachrichten des Landraths Simonis nicht dafür zu sprechen schienen, dafs die Masse eine meteorische seyn möchte, so unterblieben weitere Nachforschungen darnach, bis Chladni folgende fernere Notiz darüber in Gilberts Annalen der Physik. 1821. 8. Stück. S. 342. abdruken liefs:

„Die bei Bitburg, nördlich von Trier, gefundene und in meinem Buche S. 353., den vom Herrn Professor Nöggerath mir gefälligst mitgetheilten Nachrichten zufolge, als problematisch erwähnte Gediegen-Eisenmasse ist unstreitig meteorischen Ursprungs. Denn nach dem American mineralogical Journal Vol. I. Nr. IV. p. 219. hat der Oberst Gibbs (welcher eben der Ingenieur-Offizier war, der ein Stück davon mitnahm) bei der Analyse desselben Nickel gefunden. Nach seiner Angabe war diese Eisenemsse hämmerbar, und es betrug die Schwere 2500 Pfund. Sie war rund, weil die Bauern Stücke davon abgeschlagen hatten. Einige Theile waren halbhart, andere gaben mit dem Stahl Feuer. Sie kam in Ansehung der Dichtigkeit, der Farbe, der geringen Oxydirbarkeit, des Nickelgehalts, der Zähigkeit und des isolirten Vorkommens, ganz mit der Gediegen-Eisenmasse aus Louisiana überein." Das Americain mineralogical Journal war zur nähern Vergleichung dahier nicht zu erhalten.

Nach dieser Notiz wurden nun die Forschungen nach dem, was aus der Masse geworden, eifrigst fortgesetzt, und nach vielen vergeblichen Bemühungen erfuhr man endlich, dafs sie auf dem Pluwiger Hammer in der Bürgermeisterei Schöndorf,

Landskreis und Regierungsbezirk Trier, eingeschmolzen worden seyn soll.

Nöggerath benutzte seinen amtlichen Aufenthalt in der Gegend von Trier im October 1824. unter andern auch dazu, um sowohl die Gegend zu besuchen, wo die Masse gefunden worden war, als auch den Pluwiger Hammer, in der Hoffnung, an dem einen oder andern Orte Stücke davon zu erhalten.

Von Bitburg aus machte Nöggerath in Begleitung des Landräthlichen Commissars des Bitburger Kreises, Herrn von Westphalen, eine Excursion nach der, eine Stunde östlich von der genannten Kreisstadt entlegenen Albacher Mühle.

Die Frau des Müllers, welcher die Masse gefunden und verkauft hatte und der selbst nicht zu Hause war, zeigte die Stelle an, wo die Masse ehemals gelegen hatte, und bestätigte im Allgemeinen den Inhalt der vorstehenden schriftlichen Auskunft des seitdem verstorbenen Landraths Simonis.

Auf einem mit sparsamer Dammerde bekleideten Hügel, dessen sichtbares Gestein aus Muschelkalk bestand, war die Masse, unmittelbar gegen der Wohnung des Müllers über, nahe an dem Rande des tief eingeschnittenen Fahrweges gefunden worden.

Stücke davon hatte man nicht aufbewahrt. Die Frau des Müllers bemerkte, dafs sich auf den umliegenden Aeckern zuweilen schwarze Steine (Schlacken?) fänden. Obgleich sie aber selbst sorgfältig mit Nöggerath und Herrn von Westphalen nach solchen schwarzen Steinen suchte, so war deren doch nicht ein einziger aufzufinden.

Eine zweite Excursion unternahm Nöggerath nach dem 3 Stunden von Trier auf der linken Moselseite gelegenen Pluwiger Hammer. Der jetzige Faktor dieses Hammers, Herr Müller, war früher Eigenthümer desselben gewesen, hatte jene Masse selbst angekauft und verarbeiten lassen, und konnte daher die beste Auskunft darüber geben.

Herr Müller ertheilte darüber auch wirklich folgende Auskunft, welche ganz mit seinen Aeuſserungen übereinstimmt, die er im Juli 1824. gegen Herrn Bergrath und Bergamts-Director Sello von Saarbrücken über denselben Gegenstand gethan hatte. Herr Müller sagte: Vor etwa zehn Jahren habe er erfahren, daſs in der Gegend von Bitburg eine groſse Eisenmasse liege, die der Eigenthümer des Bodens, worauf sie gefunden worden sey, verkaufen wolle. Er habe Proben davon erhalten, und sie dem äuſsern Ansehen nach für fast ganz gefrischtes Eisen gehalten; das Eisen sey fast geschmeidig gewesen, und nur mit Mühe habe man Stücke von der Masse abschlagen können. Er habe die ganze 33—34 Centner schwere Masse für drei Franken pr. Centner angekauft, und sie mit bedeutenden Kosten auf seinen Hammer bei Pluwig fahren lassen, in der Hoffnung, durch die weitere Verarbeitung einen ansehnlichen Gewinn zu erhalten. Die Eisenmasse sey in ihrem allgemeinen Umrisse von keiner bestimmten regelmäſsigen Gestalt, im Innern aber ganz compact, ohne irgend eine sichtbare Beimischung fremdartiger Theile, gewesen, und habe auf ihrer Oberfläche das Ansehen gehabt, als sey sie in der Art zusammengeschmolzen, wie man bei der

Frisch-Schlacke bemerkt, bei welcher durch das successive Abfliefsen, eine knospige, nierenförmige oder geflossene Oberfläche entsteht; im Allgemeinen sey die Oberfläche so beschaffen gewesen, als wenn die Masse aus einem geschmolzenen abgetropften Metall gebildet worden wäre. Mit grofser Mühe habe man die ganze Masse, ohne irgend ein Stück davon zurückzubehalten, im Frischfeuer eingeschmolzen, um daraus kleinere Luppen zu bilden. Als diese letztern aber unter den Hammer gebracht worden wären, sey das Ganze in kleine Stücke zersprungen, welche durchaus nicht zum Schweifsen hätte gebracth werden können. Diefs habe ihn dann in die Nothwendigkeit gesetzt, auf die Verarbeitung dieser Masse zu verzichten, und weil er gefürchtet habe, dafs mit dem schlechten Eisen Betrügereien getrieben werden möchten, wodurch der Credit seines Werks hätte leiden können, so habe er die ganzen Vorräthe in einen Werksgraben, der damals verschüttet worden wäre, mit vergraben lassen.

Ein Paar alte Hammerschmiede, die damals die Masse verarbeiten sollten, erklärten sich eben so über deren Verhalten, mit dem Zusatze, die Flamme sey beim Einschmelzen ganz grün gefärbt gewesen.

Nöggerath machte bei seiner Anwesenheit gleich Anstalt, die eingeschmolzenen Massen ausgraben zu lassen. Da aber die Lage des alten Werkgrabens nicht mehr genau bekannt war, so mufste derselbe zuerst durch eine Querrösche aufgesucht werden. Er wurde indefs bald gefunden, und bei dem fernern Nachgraben in demselben auch eine

nicht unbedeutende Quantität gröfserer und kleinerer Kuchen von jener eingeschmolzenen Masse, die von Herrn Müller und den Hammerschmieden einstimmig, sowohl nach der Lokalität und den Umständen, in welchen sie gefunden worden, als auch nach dem äufsern Ansehen, als von der eingeschmolzenen Bitburger Masse herrührend, so vollständig erkannt wurden, dafs über die Identität gar kein Zweifel mehr obwalten kann.

Nöggerath liefs diese Eisenmassen verpacken und nach Bonn senden. Bischof unternahm es, dieselben einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Gleichzeitig wurden auch Stücke davon abgesandt an die Königl. Oberberghauptmannschaft in Berlin, an Herrn Geheimen Oberbergrath Karsten daselbst, an Herrn Hofrath und Professor Hausmann in Göttingen, an Hrn. Geheimen Rath und Professor Ritter von Leonhard in Heidelberg, an Hrn. Dr. Chladni und an Herrn Bergemann in Berlin.

Ist es uns nun zwar nicht vergönnt, eine genaue Beschreibung und chemische Analyse der ursprünglichen Eisenmasse zu geben, so halten wir es denn doch von Interesse, beides von der umgeschmolzenen mitzutheilen.

Die aufgefundenen umgeschmolzenen Kuchen haben ½ bis 1½ Fufs Durchmesser, bei einer Dicke der eigentlichen Metallmasse von ⅓ bis 2 Zoll. Die untere Seite zeigt deutliche Spuren, dafs die Massen auf die Hüttensohle geflossen sind: feiner Sand, Gestein-Bruchstücke und Kohlenfragmente erscheinen hier mit der Masse zusammen gekittet. Die obere

Seite ist bei den meisten Stücken mit einer bis 1 Zoll dicken Schlackenrinde bedeckt.

Die Farbe des Bruches der Metallmasse ist lichtstahlgrau, dem Zinnweifsen sich nähernd, ohngefähr wie bei manchem weifsen Roheisen. Polirt steht die Farbe ebenfalls derjenigen des Stahls viel näher, als der des Eisens.

Der Bruch ist metallglänzend, jedoch wegen der Eigenthümlichkeiten der Textur nicht überall von gleicher Stärke, und hie und da fast nur schimmernd.

Derselbe ist uneben von feinem Korn, die Körner sind mehr gesondert und überhaupt lockerer zusammengefügt, als es beim Stahl der Fall zu seyn pflegt. Von demjenigen, was der Hüttenmann bei der Textur des Eisens sehnig oder adrig nennt, zeigt sich keine Spur bei unserer Metallmasse.

Rücksichtlich der Blasenräume, welche in der Masse vorkommen, herrscht bei verschiedenen Stücken einiger Unterschied. Einige sind fast schwammig zu nennen; mehr oder minder grofse irreguläre, doch meist lang gezogene Blasenräume, sind durch den ganzen Metallkörper verbreitet. Bei andern Stücken, welche überhaupt dichter sind, laufen diese Blasenräume fast röhrenförmig durch die ganzen Massen hindurch; dieselben erscheinen aber jedesmal rechtwinklig auf die gröfseren Seiten der Kuchen, so dafs letztere, wenn sie auf diesen Seiten abgeschliffen oder polirt werden, mit rundlichen Poren (als Durchschnitte der Röhren) bedeckt sind. Stücke beiderlei Art glatt abgefeilt und abgeschlichtet, alsdann mit Salpetersäure wiederholt bestrichen,

zeigten keine Spur eines verborgenen regulären Textur-Verhältnisses, oder der sogenannten Widmannstädtschen Figuren, wie solche constant bei allen unveränderten meteorischen Gediegen-Eisenmassen beobachtet worden sind.

In der Härte steht die Metallmasse vollkommen mit dem grauen körnigen aus Brauneisenstein erzeugten Roheisen gleich, welches auf der Königl. Eisenhütte zu Sayn bei Neuwied zu Geschützröhren angewendet wird. Jene wird nicht von diesem und dieses nicht von jener geritzt. Weiſses Rohstahleisen von der Königl. Eisenhütte zu Hamm bei Altenkirchen ritzte hingegen die Metallmasse.

Der Zusammenhalt ist nicht sehr groſs. Etwas groſse Kuchen werden gewöhnlich durch einige Schläge mit einem mäſsig schweren Hammer in zwei oder mehrere Stücke zersprengt. Dabei ist aber die Metallmasse doch etwas dehnbar und läſst sich gut feilen. In der Roth- und Weiſsglühhitze zeigt sich aber die schon bei der früheren Bearbeitung auf dem Pluwiger Hammer bemerkte Rothbrüchigkeit in einem hohen Grade. Ein mäſsiger Hammerschlag auf ein glühendes Stück der Masse geführt, zertheilt dieselbe in unzählige umhersprühende, kleine und zum Theil staubartige Fragmente.

Das specif. Gewicht eines Stücks von jener Art, welche am dichtesten und mit den bemerkten röhrenförmigen Blasenräumen ziemlich sparsam durchzogen erscheint, ist bei + 13° R. gleich 6,859.

Die Metallmasse wird vom Magnet scheinbar eben so stark als gewöhnliches Eisen gezogen; aber Polarität zeigte sie durchaus nicht.

Beim Durchschlagen der Massen bemerkte man einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der vorzüglich stärker war, als die Massen frisch ausgegraben, und in ihren Poren mit Feuchtigkeit erfüllt waren. In diesem letzteren Zustande zeigten selbst die frischen Bruchflächen eine starke Neigung zur Oxydation, indem dieselbe gewöhnlich schon nach ein paar Stunden mit einzelnen Flecken eines grünen Beschlags bedeckt erschienen, zuletzt aber sich ganz mit Eisenrost überzogen.

Die Schlacke ist von graulichschwarzer Farbe, auf dem Bruche schimmernd, uneben von kleinem Korn, bald mehr bald weniger mit bis ¼ Zoll grofsen rundlichen Blasenräumen erfüllt, welche hie und da mit kleinen und feinen, eisenschwarzen, metallischglänzenden Krystallen bekleidet sind. Diese Krystalle erscheinen häufig undeutlich mit gerundeten Flächen, Kanten und Ecken, jedoch lassen sich nicht selten sehr deutlich Triangular-Flächen bemerken, welche in der Art ihrer Verbindung auf eine octaëdrische Form hindeuten; so wie denn überhaupt diese Krystalle in ihrem ganzen Habitus eine grofse Aehnlichkeit mit Magneteisenstein zeigen. Die Masse der Schlacke ritzt das Glas, und wird vom Magnet angezogen.

Es konnte keinen Zweck haben, die Eisenmasse einer quantitativen Untersuchung zu unterwerfen, da sie durch die angeführte Behandlungsweise im Frischfeuer natürlich eine Aenderung in ihrem Mischungsverhältnifs erlitten haben mufste,

um so mehr als dabei eine sehr bedeutende Abscheidung von Schlacke statt gefunden hatte. Sollten, wozu einige Hoffnung vorhanden ist, irgendwo noch Fragmente der Masse in ihrem ursprünglichen Zustande aufzufinden seyn, so würden wir alsdann eine quantitative Analyse nachliefern. Es kam demnach darauf an, auf die bisher im Meteoreisen gefundenen Bestandtheile zu prüfen.

I. Analyse der Eisenmasse.

1.

Ein von der Schlacke wohl gereinigtes, derbes Stück Eisen wurde mit Königswasser übergossen. Der Angriff erfolgte sehr lebhaft, und nach einiger Zeit war der gröſste Theil des Eisens aufgelöst, während ein graues zartes Pulver sich absonderte.

2.

Ein Theil der filtrirten hellbraunen Auflösung wurde mit Aetzammoniak bis zum Ueberschusse versetzt *), und die Flüssigkeit, welche eine rein hellblaue Farbe, ohne den mindesten Stich in's Violette hatte, abfiltrirt.

3.

Ein Theil dieser durch Salzsäure zersetzten, blauen Auflösung gab mit blausaurem Eisenoxydul-

*) Dieses bekanntlich von Klaproth angewandte, nach den neueren Versuchen aber als ungenügend erkannte, Scheidungsmittel des Nickels vom Eisen wurde hier erwählt, da wir, wie schon bemerkt worden, bloſs eine qualitative Untersuchung beabsichtigten.

kali einen schmutziggelben Niederschlag, wodurch also die Gegenwart des Nickels dargethan ist. *)

4.

Der gröſste Theil der blauen Auflösung wurde bis zur Trockne abgeraucht. Es blieb ein apfelgrünes Salz zurück, das im Platintiegel bis zur Verflüchtigung des Salmiaks erhitzt ein hellbraunes Pulver zurücklieſs. Dieses Pulver erlitt für sich vor dem Löthrohr keine Veränderung. Mit Borax lieferte es, als es in bedeutender Quantität zugesetzt wurde, zuerst die von Berzelius **) beschriebene dunkelbraune Perle, die beim Erkalten eine etwas röthliche Farbe annahm. Aber ein auch noch so lange fortgesetztes Blasen im Reductionsfeuer, wobei auch die von Berzelius dafür angegebenen Aenderungen eintraten, lieſsen nicht eine Spur von blauer, einen Kobaltgehalt verrathenden, Farbe in der Perle wahrnehmen. — Die Abwesenheit des Kobalts gab sich ebenfalls zu erkennen, als mit der salzsauren Auflösung dieses Pulvers Papier bestrichen, und solches erwärmt wurde.

*) Durch eine andere Portion dieser durch Schwefelsäure (bis zum Ueberschusse) zersetzten Auflösung lieſs man eine groſse Menge Schwefelwasserstoffgas strömen. Nach einiger Zeit bildete sich ein brauner pulverförmiger Niederschlag, der aber so wenig betrug, daſs er nicht einmal von dem Filtrum abgesondert und folglich nicht näher untersucht werden konnte. Von welchem Metall derselbe herrühren mochte, läſst sich daher nicht entscheiden. Ich will versuchen, mir hievon eine gröſsere Quantität zur näheren Untersuchung zu verschaffen.

B.

**) Von der Anwendung des Löthrohrs, übersetzt von Rose. S. 110.

5.

Das graue Pulver, welches von kaltem Königswasser nicht aufgelöst worden (1), wurde ausgewaschen und getrocknet. Als ein Theil davon im Platinlöffel erhitzt wurde, brannte Schwefel ab. Der ausgeglühte Rückstand war nun ganz schwarz, und löste sich in heiſser Salzsäure ohne Rückstand auf. Diese Auflösung enthielt bloſs Eisen; denn als sie durch Ammoniak zersetzt worden, blieb eine farblose Flüssigkeit übrig, die nach dem Abdampfen bloſs ungetrübten Salmiak zurücklieſs. Die übrige Portion des nicht ausgeglühten Pulvers löste sich in heiſsem Königswasser unter Abscheidung von Schwefelflocken auf. Eine Ausscheidung von Graphit konnte übrigens nicht bemerkt werden, welches also die Abwesenheit des Kohlenstoffs anzeigt. — Daſs übrigens schon ein Theil Schwefel durch das Königswasser oxydirt worden, zeigte die Prüfung der ersten Auflösung (1) mit salzsaurem Baryt.

6.

Obgleich die quantitative Bestimmung des Schwefelgehalts aus den angeführten Gründen von keiner besondern Bedeutung seyn konnte: so schien es uns doch von einigem Interesse, diese Bestimmung nicht ganz zu vernachlässigen. Zu dem Ende wurden 100 Gran Eisen mit siedendem Königswasser behandelt; allein es war keine vollständige Auflösung zu bewirken, sondern es schied sich ein erdiges Pulver ab, das 1,80 Gr. betrug, und dem noch 0,47 Gr. Schwefel beigemengt waren. Ohne Zweifel rührt dieser Erdegehalt von nicht rein ausgeschiedener, in den

Blasenräumen befindlicher Schlacke her; denn das erstere Stück Eisen, welches nach und nach mit Königswasser behandelt worden, liefs keinen erdigen Rückstand. Dieses war aber auch von der dichteren Art, während das zu dem obigen Versuch verwendete sehr schwammig war, und Schlacke als Ueberzug mancher Blasenräume deutlich zeigte. Eben deshalb wurde auch jener erdige Rückstand keiner weitern Untersuchung unterworfen.

Aus der erhaltenen Auflösung wurde die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt niedergeschlagen. Der ausgewaschene und ausgeglühte schwefelsaure Baryt wog 18,60 Gran, dem 2,57 Gr. Schwefel entsprechen. Hiezu die obigen 0,47 Gr. ergeben sich im Ganzen 3,04 Procent.

7.

Es war nun noch übrig auf Chrom zu prüfen, das John in mehreren Meteoreisen gefunden hat. *) Zu diesem Ende wurde der oben (2) durch Ammoniak erhaltene Niederschlag des Eisenoxyds so lange ausgewaschen, bis sich in dem Abwaschewasser keine Reaction auf salzsaures Ammoniak mehr zeigte, und hierauf in einem Porcellangefäfse, mit einer hinreichenden Menge Salpeter vermengt, bis zur Zersetzung des letztern geglühet. Die wässerige Lösung der Masse mit Salpetersäure neutralisirt hatte aber keine gelbe Farbe, und gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul auch keinen orangegelben Niederschlag. Eine andere Quantität Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron im Platintiegel anhaltend geglüht,

*) Dessen chemische Schriften. B. VI. S. 292. u. fg.

zeigte eben so wenig die Anwesenheit der Chromsäure. Unsere Eisenmasse enthält daher kein Chrom.

Da die wässerige Lösung auch keine grüne Farbe hatte, sondern ganz farblos erschien: so lieſs dieſs schon vermuthen, daſs der Eisenniederschlag kein Mangan enthält. Es wurde aber doch noch folgende Prüfung vorgenommen.

8.

Eine dritte Quantität wohl ausgewaschenes Eisenoxyd wurde nämlich in Salzsäure aufgelöst, und nach gehöriger Neutralisation mit Ammoniak durch bernsteinsaures Natron niedergeschlagen. Die abgegossene Flüssigkeit zeigte aber keinen Mangangehalt.

Noch ist zu bemerken, daſs ein Theil der bis zur Trockne abgedampften Flüssigkeit eine ganz weiſse Salzmasse (Kochsalz mit dem überschüssig zugesetzten bernsteinsauren Natron) zurücklieſs. In dieser Salzmasse zeigte sich nicht eine Spur von Nickel. Letzteres ist um so auffallender, da mehrere unserer vorzüglichsten Analytiker gefunden haben, daſs das durch das Ammoniak mit dem Eisenoxyd zugleich niedergeschlagene Nickeloxyd von dem Fällungsmittel, wenn es auch noch so sehr im Ueberschusse angewandt wird, doch nicht vollständig ausgezogen werde. Diesem nach hätte sich also in dem zu dem obigen Versuch angewandten Eisenoxyd noch etwas Nickeloxyd vorfinden müssen, was aber nicht der Fall war.

II. Analyse der Schlacke.

Die in einer stählernen Lävigirmaschine zu einem feinen Pulver zerriebene Schlacke löste sich in heifsem Königswasser, unter Zurücklassung eines erdigen Pulvers, dessen weitere Untersuchung keinen Zweck haben konnte, vollkommen auf. Diese Auflösung zeigte kaum eine Spur von Nickel. Während des Umschmelzens der Eisenmasse hat sich demnach, wie auch zu erwarten war, blofs das Eisen und nicht das Nickel verschlackt. Ein Theil des Schwefels ist aber in die Schlacke übergegangen; denn salzsaurer Baryt brachte einen Niederschlag in der Auflösung hervor.

Auch das durch Ammoniak gefällte, wohl ausgewaschene Eisenoyd wurde auf die oben angegebene Weise auf Chrom geprüft. Es zeigte sich aber nicht eine Spur davon. Mithin ist also auch nicht, wie man vielleicht hätte erwarten können, das Chrom während des Umschmelzens in die Schlacke übergegangen.

Das Resultat der mitgetheilten Untersuchungen ist demnach, dafs die Eisenmasse aus Eisen, Nickel und 3,04 Proc. Schwefel, die Schlacke aus Eisen mit einer unmerklichen Spur von Nickel und Schwefel bestand; denn die erdigen Bestandtheile sind als zufällig zu betrachten.

Die vorstehenden Mittheilungen veranlassen uns zu folgenden Bemerkungen.

1) Alle Nachrichten, welche sich über das Vorkommen und die vormalige äufsere Gestalt und übrigen mineralogischen Kennzeichen der Masse erhalten

halten haben, sind insgesammt der Art, dafs keine der Ansicht, dieselbe für meteorischen Ursprungs zu halten, widerspricht.

2) Der auf chemischem Wege darin aufgefundene Nickelgehalt bestätigt eben diese Ansicht um so vollkommener, als alle Gediegen-Eisenmassen von anerkannt meteorischem Ursprung denselben ebenfalls nachweisen, auch eine solche Verbindung in tellurischen Mineralsubstanzen bisher nicht gefunden worden ist, und aufserdem weder die Gegend von Bitburg noch die sämmtlichen preufsischen und belgischen Provinzen des linken Rheinufers nickelhaltige Fossilien aufzuweisen haben.

3) Da in den derben meteorischen Gediegen-Eisenmassen durch die bisherigen Analysen kein Schwefel aufgefunden worden, so erscheint der nicht unbedeutende Schwefelgehalt von 3,04 Procent in unserer umgeschmolzenen Masse um so auffallender, als man wohl annehmen mufs, dafs beim Schmelzen derselben auch wohl Schwefel theils sich verflüchtigt habe, theils in die Schlacke übergegangen sey. Wir müssen es unbestimmt lassen, ob dieser Schwefelgehalt gleichmäfsig mit der ganzen Metallmasse verbunden gewesen, oder ob er sich darin als einzelne Ausscheidungen von Schwefeleisen, wie dergleichen in den eigentlichen Meteorsteinen vorkommen, befunden habe. Die letzere Annahme scheint uns die wahrscheinlichere zu seyn, womit auch die von Gibbs angegebene Härte-Verschiedenheit in der Masse selbst übereinstimmen dürfte, während freilich die Aussagen des Hrn. Müllers von der Homogenität der ursprünglichen Masse damit

im Widerspruche stehen. Indefs ist wohl anzunehmen, dafs man dabei auf einzelne Einsprengungen nicht die gehörige Rücksicht genommen habe, und es können diese sogar in einzelnen Theilen der Masse gar nicht vorhanden gewesen seyn. — Die Gediegen-Eisenmasse von ästiger Gestalt mit Ausfüllung der Zwischenräume durch Olivin, welche Pallas in Sibirien gefunden hat, und die gewissermafsen einen Uebergang zwischen den derben Gediegen-Eisenmassen und den eigentlichen Meteorsteinen bildet, enthält ebenfalls an einigen Stellen eingewachsenes Schwefeleisen *); auch hat Laugier bei der Analyse dieser Masse 5,2 Proc. Schwefel gefunden **), und später hat John durch eine gemeinschaftliche Untersuchung mit jenem Chemiker dargethan, dafs zwar der geschmeidige Theil dieser Masse frei von Schwefel sey, die spröden, theilweise aus Olivin bestehenden Theile aber denselben enthalten, und zwar wahrscheinlich in der Form fein eingesprengten Schwefeleisens. ***) Da nun ein solches, bei den eigentlichen Meteorsteinen gewöhnliches Vorkommen des Schwefeleisens auch bei dem zwischen diesen und den derben Gediegen-Eisenmassen in der Mitte stehenden Pallasischen Meteoreisen nachgewiesen ist: so dürfte es so befrem-

*) Nach einer Beobachtung des Herrn von Schreibers in Chladni über Feuer-Meteore, Wien 1819. S. 323.

**) Annal. de chim. et de phys. T. IV. übers. in Gilberts Annal. B. LVIII. S. 182.

***) Annal. de chim. et de phy. T. XVIII. p. 338.

dend nicht seyn, dasselbe auch einmal in den derben Gediegen-Eisenmassen zu treffen. *)

4) Die bedeutende Rothbrüchigkeit der umgeschmolzenen Massen kann wohl nur von dem Schwefelgehalte herrühren, indem sowohl alle natürlichen als künstlichen Verbindungen des Eisens mit dem Nickel ein zähes dehnbares Gemisch darbieten. Obiger Folgerung entspricht auch die Bemerkung von Hassenfratz **), daſs sich das mit Kupfernickel behandelte Eisen nur höchst schwer schmieden und gar nicht schweiſsen lasse, daſs es ausserordentlich rothbrüchig und auch ein wenig kaltbrüchig sey. Da der Kupfernickel ausser Arsenik, der übrigens dem Eisen keine Rothbrüchigkeit verleiht ***) auch meist Schwefel enthält, so ist also wohl hierin die Ursache jenes Verhaltens zu suchen.

5) Die Abwesenheit des Kohlenstoffs in der Masse, den Smithson Tennant ****) z. B. in der Gediegeneisenmasse vom Vorgebirge der guten Hoffnung gefunden hat, beweiset um so mehr, daſs unsere Masse kein Hüttenproduct seyn könne; da dieselbe bloſs im Frischfeuer eingeschmolzen, aber nicht wirklich verfrischt worden ist.

---

*) Unter dieser Voraussetzung würde also unsere Eisenmasse bei ihrem Gehalt von 3,04 Proc. Schwefel 8,16 Proc. Magnetkies enthalten haben.

**) Siderotechnie, B. III. S. 162. und Karsten's Handbuch der Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 224.

***) Karsten a. a. O. Th. I. S. 223.

****) Tilloch's philos. Mag. V. 25. p. 182. und Chladni a. a. O. S. 332.

6) Zur Rechtfertigung des Titels dieser Abhandlung schliefsen wir mit der Bemerkuug, dafs unter den bekannten europäischen Gediegen-Eisenmassen die sogenannte Pallasische 1400 Pfund Gewicht hatte, während die 1751 bei Hradschina in Agramer Comitat gefallene nur 71 Wiener Pfund, der sogenannte verwünschte Burggraf zu Elbogen in Böhmen 191 Pf., die 1814 zu Lenarto in Ungarn gefundene 194 Pfund wog. Freilich wird unsere 3300—3400 Pfund schwere Masse bedentend übertroffen von mehreren, die sich in verschiedenen Gegenden Amerika's gefunden haben; aus diesem Welttheil werden nämlich Gediegen-Eisenmassen erwähnt von 14000, 30000—40000 Pfund. *)

II.

Gibbs über das Gediegen-Meteoreisen von Bitburg,

mitgetheilt vom

Dr. J. Nöggerath.

(Aus einem Briefe an den Herausgeber.)

Es mufste mir daran gelegen seyn, genau zu erfahren, was der Obrist Gibbs, vielleicht der einzige Sachkundige, der die Bitburger Gediegen-Eisenmasse in ihrer Integrität untersucht hat, von derselben erwähnt. In unserm (Bischof-Nöggerathschen) Aufsatze über diesen Gegenstand konnten wir dessen Nachrichten darüber nicht unmitteblbar

*) Chladni a. a. O.

vergleichen, und mufsten uns begnügen, den Chladni'schen Auszug daraus mitzutheilen. Seitdem habe ich aber durch die Gefälligkeit des Herrn Hofraths und Professors Hausmann in Göttingen eine vollständige Abschrift des Gibbs'schen Aufsatzes aus dem American Mineralogical Journal, Contucted by Archibald Bruce. Vol. I. Nr. IV. p. 218. erhalten. — Da dieses Journal nur in sehr wenigen Händen in Deutschland sich befinden möchte, so will ich, treu übersetzt, hier nachträglich mittheilen, was der Obrist Gibbs darin von der Bitburger Masse sagt.

Zuerst ist von der hämmerbaren, nickelhaltigen Gediegen-Eisenmasse aus Louisiana die Rede, und dann fährt Gibbs fort: „Das Ansehen dieses interessanten Exemplars errinnerte mich an eine Masse, welche ich im Jahr 1805 auf einer mineralogischen Excursion durch die französischen Ardennen angetroffen habe. Sie lag damals auf dem Wege nach Bithburg (Bitburg) im Wälder-Departement, und wog, wie man glaubte, 2500 Pfund. Die Landleute bemerkten mir, diese Masse habe früher auf dem Gipfel eines benachbarten Hügels gelegen, und sey von ihnen heruntergerollt worden. Die Schwierigkeit, sie für den Schmelzofen zu zerstücken, war die Erhalterin derselben, und wahrscheinlich findet sie sich dort noch vor. Da ich glücklicher Weise eine Probe davon aufbewahrt hatte, so unterwarf ich ein Stückchen davon der Analyse, welche ebenfalls Nickel gab, und auch dieses Eisen als ein Naturproduct erkennen liefs."

„Die Masse hatte eine kugeliche Form, ver-

muthlich weil die Bauern die Kanten abgeschlagen hatten; sie war an einigen Stellen halbhart, andere gaben am Stahl Funken, vollkommen dicht, und im Uebrigen mit der Masse aus Louisiana übereinstimmend."

„Ich muſs darauf aufmerksam machen, daſs die Sibiriche Masse in einigen Punkten von denen aus Louisiana und von Bitburg abweicht..... Die zwei letztern Massen gleichen der erstern gewöhnlich in der Farbe, so wie darin, daſs sie Nickel enthalten, sehr zähe sind und in isolirten Klumpen vorkommen. Jene von Louisiana enthält eine Spur von Kohle, und nach der Härte eines Theils jener von Bitburg zu schlieſsen, muſs auch diese etwas Kohle enthalten, so wie jene aus Südamerika und von Magdeburg. Jene von Mexiko und Peru finden sich ebenfalls in vulkanischen Gegenden, wie die von Bitburg, das in dem Strich der erloschenen Vulkane am Rhein liegt. *) Der auffallendste Unterschied ist, daſs die Massen in Frankreich (von Bitburg, das damals noch zu Frankreich gehörte), und der Louisiana dicht erscheinen, ohne irgend einen Anschein einer glasigen Substanz oder Zellenbildung; doch mögen sie, wie jene von Südamerika, Höhlungen in ihrem Innern enthalten, und — vielleicht durch Abreibung — nur auf der Oberfläche dicht seyn."

---

*) Letzteres ist nicht genau richtig. Vulkanische Spuren finden sich erst einige Meilen von Bitburg ab. Bitburg liegt im Flötzgebirge. Bunter Sandstein, Gyps und Muschelkalk sind die herrschenden Gebirgsarten.

III.

Ueber die sehr kleinen Oktaeder in der Schlacke des umgeschmolzenen Meteor-Eisens von Bitburg

vom

Dr. J. Nöggerath,
Oberbergrath und Professor.

Sehr kleine oktaedrische Krystalle, welche in der Schlacke des umgeschmolzenen Meteor-Eisens von Bitburg vorkommen, habe ich in der mit Herrn Professor Bischof gemeinschaftlich abgefaſsten Abhandlung, für Eisenoxydul (Magneteisenstein) angesprochen.*) Herr Hofrath und Professor Hausmann hat mich aber brieflich darauf aufmerksam gemacht, daſs diese Krystalle ganz von der Art seyen, wie jene, welche er in dem Aufsatze: über eine krystallisirte Eisen-Frischschlacke (von Molls neue Jahrb. der Berg- und Hüttenb. III. S. 39.) beschrieben habe. Herr Hausmann gesteht in dieser Abhandlung ebenfalls, daſs er sich anfänglich über die Natur der Kryststalle in der Frischschlacke getäuscht habe. „Da Eisenoxydul einen Hauptbestandtheil der Frischschlacke ausmacht und die Krystallform desselben oktaedrisch ist", sagt er, „so hielt ich jene Krystalle, die, nicht genauer betrachtet, ein schwärzliches Ansehen haben, für krystallisirtes Eisenoxydul." Dieselben Gründe veranlaſsten auch bei mir die irrige Ansicht, um so mehr, als die Krystalle in der Schlacke der Meteor-Eisen-

---

*) Vergl. S. 10.

Masse nur ganz klein und der Form nach fast nur durch die Loupe zu erkennen, auch so auf dem schwarzen Grunde der Schlacke aufgewachsen sind, daſs sie in ihrer ursprünglichen Lage nicht im mindesten die Möglichkeit eines Durchganges der Lichtstrahlen verrathen. Nachdem aber meine Aufmerksamkeit hierauf, durch die Güte meines verehrungswürdigen Freundes rege gemacht worden war, habe ich auch an meinen sehr kleinen Krystallen diejenigen Kennzeichen wieder getroffen, welche H. Hausmann an bis zwei Linien groſsen Krystallen in der Frischschlacke bemerkt hat. Die Krystalle sind wirklich glasartiger Natur, durchscheinend mit dunkelgrünen ins Gelbe sich ziehenden Farben, von muscheligem Bruche, glasritzeud, und keine regulären, sondern Rektangular-Oktaeder; sie folgen dem Magnete nicht. Chemische Versuche habe ich damit nicht angestellt, muſs also unentschieden lassen, ob sie eben so in ihrem Bestande mit den von H. Hausmann beschriebenen Rektangular-Oktaedern aus der Eisen-Frischschlacke überein kommen, wie dieſs bei den äuſsern Kennzeichen der Fall ganz vollkommen seyn dürfte. Wegen der letztern beziehe ich mich daher auf jene angeführte Hausmann'sche Abhandlung, und erwähne nur daraus noch, daſs die chemische Untersuchung der Krystalle aus der Eisen-Frischschlacke als Zerlegungsresultat geboten hat: Eisenoxyd, Kieselerde, Kalk und Alaunerde, welche Bestandtheile der Quantität nach in der vorgenannten Ordnung aufeinander zu folgen scheinen.

Anhang.

Laugier's neueste Analysen von Meteoreisen und Meteorsteinen aus Polen;

mitgetheilt

vom

Dr. J. Nöggerath.

Schon war der vorstehende, vom Herrn Professor G. Bischof und mir gemeinschaftlich verfaſste Aufsatz über die Bitburger Meteoreisenmasse zum Abdrucke abgesandt, als ich das neueste Heft (sixiémè année 2e cahier) der mémoires du muséum d'histoire naturelle erhielt, worin Laugier die Analyse einer, der Pallas'schen ähnlichen, Meteoreisenmasse mittheilt. Auch hierin fand er Schwefel, und dadurch schlieſsen sich die betreffenden Resultate gewissermaſsen bestätigend an dasjenige an, was über das Vorkommen desselben im Meteoreisen am Schlusse des vorstehenden Aufsatzes bemerkt ist.

Laugier untersuchte nämlich zwei verschiedene Varietäten desjenigen Meteoreisens, welches im Jahr 1809 zu Brahin im Distrikt von Rziezyca-Minsk gefunden worden ist. Er sagt, daſs dasselbe vollkommen dem Sibirischen gleiche, und wie dieses voller Höhlungen sey, die innerlich mit einer glasigen grünlich-gelben Substanz überzogen erschienen. Diese Substanz lasse sich leicht ablösen und werde für Olivin gehalten.

Die Varietät dieses Eisens, welche er die bläuliche nennt, gab bei der Analyse:

87,35 reines Eisen,
6,30 Kieselerde,
2,50 Nickel,
2,10 Bittererde,
1,85 Schwefel,
0,50 Chrom.

100,60.

Die weiſse Varietät enthielt:

91,50 reines Eisen,
3,00 etwas durch Eisen gefärbte Kieselerde,
1,50 Nickel,
2,00 Bittererde,
1,00 Schwefel.

99,00.

Auſserdem analysirte Laugier noch folgende Meteoreisensteine aus Polen:

1) von dem Falle am 30. Jun. 1820 zu Lixna bei Dunaburg. Er gleicht im Aeuſsern den meisten Aërolithen, und enthält, wie viele derselben, kleine glänzende Kügelchen, welche sich nicht zerreiben lieſsen und mit dem Magnetstabe gesondert, ein starkes Viertel der ganzen Masse ausmachten.

100 Theile dieses Aërolithen mit seinen glänzenden Kügelchen enthielten:

Eisenoxyd » » » » »	40
Kieselerde » » » »	34
Bittererde » » » » »	17
Schwefel » » » » »	6,80
Alaunerde » » » »	1
Nickel » » » » »	1,50
Chrom » » » » »	1
Kalkerde » » » » »	0,50
Spuren von Kupfer und Mangan.	
	101,80.

2) von dem 'Falle' am 30. März 1818 zu Zaborzyca. Er enthielt keine Kügelchen wie der vorherige und liefs sich leicht zerreiben.

Laugièr fand in 100 Theilen:

Eisenoxyd	»	»	»	»	»	45
Kieselerde	»	»	»	»	»	41
Bittererde	»	»	»	»	»	14,90
Schwefel	»	»	»	»	»	4
Kalkerde	»	»	»	»	»	2
Nickel	»	»	»	»	»	1
Alaunerde	»	»	»	»	»	0,75
Chrom	»	»	»	»	»	0,75
Spuren von Mangan.						
						109,40.

Beständige Mofetten in dem vulcanischen Gebirge der Eifel.

Nach Beobachtungen
von
Dr. J. Nöggerath u. Dr. Gust. Bischof.

Dafs sich Kohlensauergas in Verbindung mit Wasser in Form von Säuerlingen aus der Erde entwickelt, ist eine ziemlich gewöhnliche Erscheinung, die sich besonders in vulkanischen Gegenden am häufigsten zeigt; so namentlich in den vulcanischen Gebirgspartien des Rheingebietes *), wie auch in den analogen Gebirgsgebilden der Eifel. Seltener ist aber die Erscheinung, dafs jenes Gas für sich allein in permanenter Entwickelung an gewissen Stellen zu Tage tritt.

Abgesehen von ausländischen Erscheinungen dieser Art, ist eine solche in der Rheingegend, nämlich am Laacher See, schon früher bekannt geworden. Nöggerath machte schon im Jahr 1810 darauf aufmerksam. **) Bischof besuchte un-

*) Eine Nachweisung der Säuerlinge dieser Gegend von Nöggerath befindet sich in von Moll's neuen Jahrbüchern der Berg- und Hüttenkunde. B. III. S. 218.

**) A. a. O. S. 227.

längst in Begleitung des Herrn Professors Pfaff aus Kiel diese Stelle, in der Absicht von diesem Gas zu schöpfen und es zu Hause einer Untersuchung zu unterwerfen. — Das wallförmige Gebirge des Laacher See's besteht bekanntlich zum gröſsten Theile aus basaltischen und entschieden vulcanischen Gebirgsarten. Nur an der östlichen Seite des See's kommt auf der einwärts gekehrten Abdachung jenes Walles eine ganz locale Ablagerung von buntem Thon vor. An dieser Stelle, wenige Schritte von dem Ufer des See's entfernt, befindet sich etwa 10 Fuſs über dem Wasserspiegel eine ohngefähr 7 Fuſs weite und 3 bis 4 Fuſs tiefe Grube, welche vielleicht in früherer Zeit ausgegraben worden seyn mag, um auf jenen bunten Thon zu schürfen. In dieser Grube findet man stets eine gröſsere oder geringere Zahl von todten Thieren, als Vögel der verschiedensten Art, Eichhörnchen, Haselmäuse, Fledermäuse, Frösche, Kröten und allerlei Insekten. Daher wohl die alte, am Rhein sehr verbreitete Sage: „kein Vogel könne über den Laacher See fliegen, ohne zu ersticken."

Jeder von uns stieg in diese Grube, und senkte den Kopf nach und nach in die unteren Luftschichten, wo man ganz dieselbe Empfindung hatte, wie in einem mit gährendem Moste angefüllten Keller; nur wenige Augenblicke vermag man diesen Einflüssen zu widerstehen. Daſs diese Gasentwickelung zu verschiedenen Zeiten in verschiedenem Grade statt finde, (wie dieſs auch in der Pyrmonter Dunsthöhle, wovon weiter unten die Rede, der Fall ist) scheint keinem Zweifel unterworfen zu

seyn; wenigstens konnte Nöggerath, der sehr oft diese Stelle zu verschiedenen Jahreszeiten besucht hat, bisweilen den Boden dieser Grube mit dem Gesichte fast berühren, ohne eine heftige Wirkung des Kohlensauergases zu verspüren, während Bischof bei seinem Besuche schon in einer Höhe von 2 Fuſs von dem Boden stark ergriffen wurde. Uebrigens konnte man niemals ein örtliches Ausströmen des Gases durch Luftbewegung bemerken. Daſs die irrespirable Gasart Kohlensäuregas sey, ist schon durch den Geruch wahrzunehmen; überdieſs hat sich Bischof in der Grube selbst durch Trübung des Kalkwassers hievon überzeugt.

Weit ausgezeichneter ist diese Art der Kohlensäure-Entwickelung in der vulcanischen Eifel. Die früheste Nachricht hierüber, welche uns bekannt geworden, enthält das Annuaire topographique du Département de la Sarre pour 1810. par Delamorre Treves. Da hierin die Sache ziemlich richtig dargestellt ist: so wollen wir zunächst eine Verdeutschung hievon mittheilen.

„Auf dem rechten Ufer des Kyllflusses, Birresborn fast gegenüber, befindet sich eine Quelle, Brudeldreis *) genannt (welcher Name in der Eifler Volkssprache eine Qnelle von siedendem Wasser bedeutet) weil ihre Oberfläche stets von groſsen Blasen bewegt wird. Es ist dieses eine merkwürdige Erscheinung. Die Quelle liegt auf dem Gehänge eines

*) Dreis wird in der Eifel jede Mineralquelle genannt; selbst einige Dörfer, bei welchen Mineralquellen vorkommen, führen diese Benennung. Es ist dieses Wort wohl identisch mit Draitsch, welches der Name der Godesberger Mineralquelle ist.

mit Wald bedeckten Berges, ihr Becken ist 8 Decimeter breit und 5 bis 6 Decimeter tief. Das Wasser, welches aus der Erde zu treten und mit grofsem Blasenwerfen aufzusteigen scheint, tritt niemals aus dem Becken. Jene Bewegung aber ist so stark, dafs man das Geräusch davon in einer Entfernung von 400 Schritt hört. In der unmittelbaren Umgebung des Beckens findet man gewöhnlich todte Vögel, welche bei ihrer Annäherung zur Quelle, um daraus zu trinken, durch die von ihr ausgehauchten Dämpfe ersticken; daher die gemeine Sage, dafs die Quelle die Vögel im Fluge tödte. Menschen, die sich etwa niederknien, um unmittelbar aus der Quelle zu trinken, werden durch die aus dem Wasser sich entwickelnden, mephitischen Dämpfe zurückgestofsen. Diese schweben, je nachdem die Atmosphäre mehr oder weniger bewegt ist, in Schichten von verschiedener Dichte, auf der Oberfläche. Die Quelle trocknet in den wärmsten Jahreszeiten aus; aber sie erscheint zur Stelle wieder mit allen ihren Phänomenen, wenn man einige Eimer süfses Wasser hineingiefst."

„Fünf Stunden von Trier in der Gegend von Hetzerath, auf dem Gehänge desjenigen Berges, welcher den sogenannten Meilenwald trägt, findet sich eine andere Quelle, die jener ganz und gar ähnlich ist, sowohl durch ihren Namen (denn sie heifst Wallerborn, aufwallender Brunnen) als durch ihre Lage, durch die Gröfse ihres Beckens, durch ihre Bewegung und durch ihre übrigen Erscheinungen. Da diese beiden Quellen alles dieses mit einander gemein haben, so können die auffallenden Phänome-

ne beider auf folgende Weise gedeutet werden. Auf dem Boden der Becken befinden sich Luftlöcher, welche fortwährend Kohlensäuregas ausstofsen. Dieses Gas, welches sich mit Gewalt erhebt, wirft das Wasser in grofsen Blasen in die Höhe, ohne dafs dieses das Becken übersteigt; denn dieses Wasser, blos atmosphärischer Herkunft, gewinnt durch Niederschlag fast so viel als es durch Verdunstung verliert. Die Wasserdünste, welche das Gas bei seinem Aufsteigen aus der Erde begleiten, mögen auch dazu beitragen, einen gleichen Wasserstand im Becken zu unterhalten."

Auch Bärsch in seiner Uebersetzung der Eiflia illustrata von Joh. Friedr. Schannat B. I. Abtheilung I. Cöln 1824, giebt in einer Anmerkung eine minder vollständige und genügende Nachricht vom Brudeldreis.

Bei einer Durchwanderung der vulkanischen Eifel, die wir zu Ende Septembers 1824 in Begleitung unseres Collegen, Professors Goldfufs, unternahmen, besuchten wir auch den sogenannten Brudeldreis. Von Rockeskyll aus nahmen wir unsern Weg nach der berühmten Eishöhle bei Rott, worüber Bischof nächstens seine Beobachtungen besonders mitzutheilen gedenkt, gingen alsdann längs dem Gehänge des ausgezeichneten Gerolsteiner Vulcans *) vorbei nach der Kyll zu, und folgten dieser

*) Dieser Vulcan ist besonders merkwürdig wegen seines wohlerhaltenen Kraters und seiner Lavaströme, die sich über Uebergangskalkstein ergiefsen. Beschreibung und Abbildung hievon finden sich in Nöggerath's Gebirge in Rheinland-Westphalen. B. I.

dieser aufwärts bis zur Birresborner Mineralquelle*). Oberhalb des Brunnenhauses gingen wir über die Kyll, und stiegen auf dem linken Ufer die bewaldete Anhöhe hinauf. In einiger Entfernung vom Brudeldreis hörten wir schon das auffallende Getöse der Gasentwickelung. Das Becken fanden wir so, wie es Delamorre beschrieben hat. Von demselben aus zieht sich ein schmaler Graben herab, den man im ersten Augenblicke für eine Abflufsrinne des Brudeldreis halten könnte. Sowohl in diesem, etwa 2 Fuſs tiefen, Graben, als zu beiden Seiten fanden wir mehrere todte Vögel und Mäuse, deren Gegenwart sich zugleich durch einen starken Fäulniſsgeruch zu erkennen gab. Beim Hinneigen mit dem Gesichte auf den Boden bemerkten wir, daſs der Rasen allenthalben mit einer Schicht Kohlensäuregases bedeckt war. Allem Anschein nach rührte dieses Gas nicht bloſs von dem Brudeldreis, sondern von vielfach verbreiteten Entwicklungspunkten in dessen Umgebung her. Von einem nachtheiligen Einflusse der dort so sehr angehäuften Kohlensäure auf die Vegetation des Grases und der Bäume konnten wir durchaus nichts bemerken. Wir führen dieses absichtlich an, weil die Mofetten des Vesuvs in der Regel durch ihre Wirkung auf die Wurzeln so sehr zerstörend auf die Vegetation wir-

*) Dieses Sauerwasser, welches zu den angenehm schmeckenden Säuerlingen gehört, zeigte sich nach der damit vorgenommenen qualitativen Untersuchung, reich an Kohlensäure, und enthält auſserdem salzsaure und schwefelsaure Salze, etwas kohlensaures Natron, wenig Kalk und kaum etwas Eisen. Die Temperatur desselben ist + 9°.

ken.*) Das Wasser des Beckens war sehr trübe und von Eisenoxyd roth gefärbt. Die Temperatur desselben war + 11° bei 13° Lufttemperatur. Etwas davon wurde filtrirt, und mit folgenden Reagentien geprüft: Lackmus wurde stark geröthet; blausaures Eisenkali bewirkte sogleich starke blaue Färbung; salpetersaures Silberoxyd und salzsaurer Baryt brachten gar keine Veränderung, und sauerkleesaures Kali eine kaum merkbare Trübung hervor. Schon aus dieser Untersuchung, nach welcher das Wasser bloſs Kohlensäure, Eisenoxyd und eine Spur von Kalk enthält, konnte der Schluſs gezogen werden, daſs dasselbe keineswegs Quellwasser sondern, wie Delamorre richtig bemerkt hat, Regenwasser sey.

Um uns aber vollkommen von der eigentlichen Herkunft des Wassers zu überzeugen, zogen wir einen kleinen Graben zur Ableitung desselben und da wir damit das Becken doch nicht völlig austrocknen konnten, so schöpften wir noch den Rest mit Gläsern aus. Neues Wasser trat nun nicht mehr in das Becken, und daher hörte auch die Erscheinung des Blasenwerfens, und das davon herrührende Getöse auf. Das Kohlensäuregas kam aber aus mehreren Spalten der von Eisenoxyd ziemlich rothgefärbten Grauwacke, welche das Becken bildete, hervor. Besonders strömte es aus einer kleinen senk-

*) Vergl. Leop. von Buch Geognost. Beobachtungen auf Reisen, B. II. S. 156. Breislack phys. u. litholog. Reisen durch Campanien, übersetzt von Reuſs. B. I. S. 163. und Monticelli u. Covelli, der Vesuv, deutsch bearbeitet von Nöggerath u. Pauls, S. 197.

rechten Kluft mit einer solchen Heftigkeit heraus, dafs man an der Hand die nämliche Empfindung hatte, wie an der Mündung eines grofsen Blasebalges. Eine Entwickelung von Wasserdünsten mit dem Gas, worauf Delamorre hindeutet, schien uns, wenigstens in einem merklichen Grade, nicht statt zu finden; hierüber liefs sich aber freilich keine genaue Beobachtung anstellen, da wir das Becken und namentlich die Spalten in demselben nicht ganz vollkommen austrocknen konnten. Uebrigens kann in keinem Falle diese Entwickelung von Wasserdünsten auch nur einigermafsen beträchtlich seyn, da die Temperatur des ausströmenden Gases, wenigstens nach dem Gefühl auf die Hand zu urtheilen, niedrig ist; was sich auch aus der oben angeführten Temperatur des Wassers ergiebt, durch welches das Gas in die Atmosphäre tritt.

Zuletzt gossen wir in jene senkrechte Kluft ein Glas Kalkwasser, welches stark getrübt wurde. Dieses wenige Wasser war schon hinreichend, die Erscheinung des tobenden Blasenwerfens, freilich nach einem etwas kleinern Maafsstabe, wieder herzustellen.

Die Frage, ob das sich entwickelnde Gas, wie bei den Mofetten in Italien der Fall zu seyn scheint *), reines Kohlensäuregas sey, oder ob dasselbe irgend ein anderes Gas beigemengt enthalte,

*) Monticelli u. Covelli a. a. O. S. 194. Breislack (Lehrb. der Geologie, übersetzt von Strombeck. B. III. S. 113. u. 606.) bemerkt indefs, dafs er sowohl in den gewöhnlichen Mofetten des Vesuv-Ausbruchs vom Jahr 1794., als auch in der Hundsgrotte bei Neapel eine Beimengung von Stickgas gefunden habe.

müssen wir für jetzt unentschieden lassen. Nähere Untersuchungen gedenken wir aber bei einer fernern Eifel-Bereisung, wo wir auch den Wallerborn und noch verschiedene andere Naturmerkwürdigkeiten besuchen werden, vorzunehmen.

Wir beschlieſsen diesen Bericht mit einigen allgemeinen Bemerkungen über die Entwickelung von Kohlensäuregas aus unserer Erde. Entwicklungen dieser Art in Bergwerken, Gruben, Brunnen etc. lassen sich gewöhnlich auf eine leichte Weise deuten: die Ursache hievon ist meist zu suchen in der Zersetzung kohlenstoffhaltiger Fossilien, im Faulen der Grubenzimmerung, in dem bei der Gewinnung mancher Fossilien üblichen Feuersetzen etc. *) In diese Kathegorie dürfte auch die bekannte Kohlensäure-Entwickelung in der Dunsthöhle bei Pyrmont zu setzen seyn. Sie dankt nämlich ihre Entstehung einer Steinbruchs-Anlage. Ueberall dringt das Kohlensäuregas aus den Spalten des bunten Sandsteins. Das Gas steht in der 6 Fuſs ins Gevierte messenden, und 10 Fuſs hohen gewölbten Grotte gewöhnlich 2 bis 3 Fuſs hoch; steigt aber bei schönem, windstillem Wetter, bei groſser Wärme, bei Ostwind und bei herannahendem Gewitter viel höher; am stärksten ist indeſs die Entwicklung bei Sonnen-Aufgang und eine Stunde vor ihrem Untergang. Bei Regen und kühlen Westwinden findet sie hingegen fast gar nicht statt. Zuweilen entwickelt sich das Gas plötzlich sehr stark, und verschwindet eben so schnell wieder, ohne daſs man davon die

*) von Humboldt über die unterirdischen Gasarten. Braunschweig 1799.

Ursache angeben könnte. *) De Luc **) erwähnt auch noch mehrerer Luftlöcher am Königsberge bei Pyrmont, aus welchen Kohlensäuregas sich so reichlich entwickelt, dafs man oft todte Vögel umher liegend findet.

Da diese Kohlensäure-Entbindungen im Flötzgebirge statt finden, auch vulcanische Spuren ziemlich entfernt davon liegen, nemlich erst in der Gegend von Hessen-Cassel: so dürfte sich dadurch obige Annahme rechtfertigen lassen.

Anders möchte es sich aber verhalten bei den reichen Kohlensäure-Entwicklungen, die sowohl bei thätigen als bei erloschenen Vulcanen statt finden. Diese lassen sich in vorübergehende und in permanente Exhalationen eintheilen. Die ersten sind die gewöhnlichen Mofetten, welche sich regelmäfsig und an vielen Orten, nach jeder Eruption des Vesuvs, in dessen Umgebungen entwickeln. Sie erscheinen häufig einen Monat nach den Ausbrüchen, strömen reichlich und wirken verheerend auf die animalische und vegetabilische Natur; verschwinden aber zuletzt wieder gänzlich. ***) Die permanenten hingegen scheinen schon seit undenklichen Zeiten ihr Gas gespendet zu haben. Wir erkennen sie z. B. in der Nähe eines noch thätigen Vulcans in der bekannten Hundsgrotte beim See Agnano, vier

*) Marcard Beschreib. von Pyrmont. B. I. Leipzig 1784 S. 190. — Pyrmont's Merkwürdigkeiten für Reisende und Kurgäste von Käppel. Pyrmont 1810. — Pyrmont und seine Umgebungen von Menke. Pyrmont 1818.

**) Phys. u. moral Briefe über die Geschichte der Erde und des Menschen, a. d. Franz. B. I. S. 556.

***) Leop. von Buch a. a. O. B. II. S. 156.

Meilen von Neapel; finden sie aber ebenfalls noch in der unmittelbaren Umgebung von Feuerbergen, deren Wirksamkeit in eine vorgeschichtliche Zeit fällt. Dahin glauben wir rechnen zu können, aufser den oben erwähnten Erscheinungen in der Eifel, die Gasentwickelungen, welche in der Auvergne und in Vivarais vorkommen.

In einem mächtigen Lavastrom, der sich von Clermont nach Royat in der Auvergne erstreckt, trifft man nämlich mehrere Höhlen und Keller an, unter denen die Höhle von Montjoly die berühmteste ist. In mehreren derselben finden ganz dieselben Erscheinungen statt, wie in der Hundsgrotte bei Neapel. *)

In Vivarais liegt auf der Nordseite eines vulcanischen Schlackenberges ein Dorf, Namens Neyrac. Steininger **) sagt davon: „Es ist durch die drei Vertiefungen merkwürdig, welche nahe dabei liegen, und gewöhnlich mit Kohlensäure angefüllt sind. Man nennt sie Puits de Neyrac, oder Puits de la poule. Sie gehören zu den Seltenheiten der Gegend, wovon man mit gröfserer Verwunderung, als von den Vulcanen spricht, ebenso wie der Brudeldreis bei Birresborn in der Eifel früher bekannt war, als die Vulcane, in deren Mitte diese mephitische Grube liegt."

Faujas de Saint Fond ***) theilt sowohl

---

*) Le Grand d'Aussy voyage d'Auvergne. 1788. S. 116. — Steininger, die erloschenen Vulcane in Südfrankreich, Mainz 1823. S. 82.

**) A. a. O. S. 230.

***) Recherches sur les volcans éteints du Vivarais et du Velay. 1776. S. 301—308.

eigene Beobachtungen, als auch diejenigen verschiedener anderer Naturforscher über diese Puits de Neyrac, in einer weitläufigen Correspondenz, mit. Nach ihm sind es drei brunnenartige Vertiefungen, welche auf einer Linie, etwa 30 Fuſs von einander ab liegen: die gröſste ist fast rund, hat 5 Fuſs, die beiden andern aber haben nur 4 Fuſs Durchmesser; ihre Tiefe beträgt $4\frac{1}{2}$ — 6 Fuſs. Sie sind mit einer trocknen Mauer ausgemauert. Bei Regenwetter fand er kein Kohlensäuregas darin; sonst ist aber gewöhnlich die Entwicklung so stark, daſs gröſsere Thiere darin bald ersticken. Zwanzig Schritte von jenen Puits ab liegt ein viereckiges Wasserbassin von 12 Fuſs Durchmesser. Aus dem stark säuerlich schmeckendem Wasser desselben entwickelt sich unter starkem Aufwallen sehr viel Kohlensäuregas. Dieses Bassin scheint indeſs ein eigentlicher Säuerling zu seyn, weil Faujas de Saint Fond dasselbe auch im Verfolge mit dem Namen source belegt; also keine Ansammlung von bloſs atmosphärischem Wasser, durch welches, wie beim Brudeldreis, die Kohlensäure nur hindurch strömt.

Wahrscheinlich gehört auch zu den permanenten vulkanischen Mofetten die Entwicklung des irrespirablen Gases, welche in einer Höhle bei Ribar, in der Grafschaft Zoli ohnweit Neusohl in Ungarn statt findet, obwohl hierüber genauere Beobachtungen noch fehlen. *)

Ueber den eigentlichen Ursprung jener mächtigen und so lange anhaltenden Kohlensäure-Entwicklun-

*) Mathias Bel in den Philosophical Trans. Nr. 452. S. 41.; übers. im hamburgischen Magazin B. IV. S. 69.

gen bei thätigen und erloschenen Vulcanen möchte sich nicht leicht eine genügende Hypothese aufstellen lassen. Ohne Zweifel stehen aber damit in Verbindung die vielen Säuerlinge, welche in den vulcanischen Gebieten angetroffen werden, womit jedoch keineswegs behauptet werden soll, daſs alle und namentlich die auch entfernt von Vulcanen vorkommenden Säuerlinge mit diesen in Beziehung stehen.

Nachschreiben

vom

Professor Gustav Bischof.

Die stark blaue Färbung, welche in dem Wasser des Brudeldreis augenblicklich erfolgte, als blausaures Eisenkali zugesetzt wurde, war mir auffallend, da bekanntlich dieses Reagens in den eisenhaltigen Wassern, in welchen das Eisen als kohlensaures Oxydul enthalten ist, sonst nur nach und nach die blaue Färbung hervorruft. Daſs in jenem Wasser das Eisen als Oxyd an eine andere Säure gebunden enthalten seyn sollte, ist nicht wahrscheinlich; wenigstens könnte diese Säure weder Schwefelsäure noch Salzsäure seyn, da Silbersalpeter und salzsaurer Baryt nicht reagirt haben. Hingegen annehmen wollen, das durch die eisenhaltige Gebirgsart strömende Kohlensäuregas löse Eisenoxyd auf, ist gegen alle bisherige Erfahrungen; so wie

sich auch nicht wohl voraussetzen läfst, dafs in dieser, der atmosphärischen Luft ausgesetzten Gebirgsart Eisenoxydul enthalten seyn könnte! — Und wenn diefs auch der Fall wäre, so liefs sich doch nicht jene augenblickliche blaue Färbung daraus erklären.

Durch folgenden Versuch hoffte ich hierüber Aufklärung zu erlangen. Fein zerriebener Röthel, der in seiner chemischen Zusammensetzung jener eisenschüssigen Grauwacke am nächsten stehen dürfte, wurde in Wasser zerrührt, durch welches ich anhaltend fast 24 Stunden fort Kohlensäuregas strömen liefs. Alsbald filtrirte ich etwas von dieser trüben Flüssigkeit, und setzte Blutlaugensalz hinzu; allein es war nicht eine Spur einer blauen Färbung wahrzunehmen. Obgleich nun bei diesem Versuche die Umstände fast ganz dieselben waren, wie beim Brudeldreis, nämlich ein Durchströmen von Kohlensäuregas durch eine in Wasser zerrührte eisenhaltige Erde, so zeigte sich doch ein ganz anderer Erfolg. Ich gestehe demnach, dafs ich keinen Aufschlufs geben kann, auf welche Weise das Eisen in dem Wasser des Brudeldreis enthalten seyn mag. Ich mufs bedauern, dafs ich nicht von jenem Wasser etwas mitgenommen habe, um diesen Punkt durch eine genauere Untersuchung entscheiden zu können.

Das Neueste über das Iodin.

I.

Ueber eine neue Verbindung von Iod, Stickstoff und Kohlenstoff, oder das Iodcyan;

von

Serullas. *)

(Der Königl. Academie der Wissenschaften mitgetheilt den 22. März 1824.)

Als ich einige der schönen Versuche von Davy und Faraday über die Liquefaction der Gasarten durch den Druck ihrer eignen Atmosphäre wiederholte, kam mir der Gedanke ein, ob man nicht vielleicht durch ein so mächtiges Mittel Verbindungen zwischen den Gasarten darstellen könne, welche sich weder bei dem gewöhnlichen, noch bei mechanisch verstärkten Drucke erzeugen lassen.

Ich nahm zu diesem Zwecke das Iod und Cyan, zwei Körper, welche man, so viel ich weiſs **),

*) Aus den Annales de Chimie et de Physique, B. 27. S. 184. übersetzt vom Dr. Meiſsner.

**) Schon H. Davy hat die Verbindung des Cyans mit dem Jod gekannt und dargestellt. In seiner Abhandlung über die Basis der Blausäure sagt er: „ich habe auf diese

noch nicht hat chemisch verbinden können, und die zugleich bei einem Versuche dieser Art die wenigsten Schwierigkeiten zeigten. Die Leichtigkeit, mit welcher man das Cyan aus dem Cyanquecksilber, ohne Hülfe eines anderen Agens als der Wärme, erhält, hatte mich auch zu dieser Wahl bestimmt, da ich diesen letzten Punkt für sehr vortheilhaft hielt, bei einem Versuche, wo ein complicirter Apparat schwierig anzuwenden seyn würde. Bekanntlich besteht der Apparat aus einer Glasröhre, welche an der Lampe hermetisch zugeblasen wird, nachdem die durch Hülfe von Wärme auf einander einwirkenden Substanzen hineingebracht worden sind. Dasselbe Verfahren wandte ich auch auf die beiden angeführten Körper an.

Da das Resultat meiner Erwartung entsprach, so mußte man glauben, daß die Vereinigung des Jods mit dem Cyan, bei den bisher in dieser Absicht von anderen Chemikern fruchtlos angestellten Versuchen, hier nur allein durch die Einwirkung des Druckes zu Stande gebracht sei; ich bemerkte jedoch später, daß der Druck keinen Einfluß darauf habe.

Die Details eines Versuches, welchen man in der Ueberzeugung angestellt hat, daß der Druck dabei die Hauptrolle spiele, haben daher auch sogleich ihr Interesse verloren, wenn diese wegfällt. Ich werde daher auch nur kurz die Einrichtung des

---

diese Art (nämlich durch Erhitzung mit Cyanquecksilber) Verbindungen des Radicals der Blausäure mit Iod, Schwefel und, wie ich glaube, auch mit Phosphor erhalten." S. Gilberts Annalen der Physik, B. 54. S. 384. M.

Apparats anführen, um zu zeigen, wie die neue Verbindung sich das erste Mal darstellte.

12 Grammen Cyanquecksilber und 6 Gr. Iod, beide gut getrocknet, wurden in eine etwas starke, 4 bis 5 Decimeter lange und 15 bis 20 Millimeter weite Glasröhre gebracht, welche gegen die Mitte zu wie ein S gebogen war. Dieser Theil wurde zur Aufnahme des Iods bestimmt, um es von dem am Ende befindlichen Cyanquecksilber getrennt zu halten, und dadurch die Bildung von Iodquecksilber, welche bei unmittelbarer Berührung beider Substanzen geschehen mufste, zu verhindern. Bei dem Zuschmelzen der Röhre vor der Lampe fiel jedoch ein grofser Theil des Iods auf das Cyanquecksilber, und vermengte sich mit demselben bei den verschiedenen Drehungen, die ich beim Zuschmelzen der Röhre vornehmen mufste.

Als nun der Punkt erhitzt wurde, wo sich das Gemenge befand, so geschah die Zersetzung des Cyanquecksilbers und Verflüchtigung einer grofsen Menge Iod; es bildete sich sehr bald rothes Iodquecksilber; ein geringer Antheil Flüssigkeit sammelte sich in der Biegung der Röhre, welche dem erhitzten Theile gegenüber lag, und etwas oberhalb des Iodquecksilbers, so wie des von der Zersetzung der Cyan-Verbindung herrührenden kohligen Rückstandes, sah man eine weifse, leichte, seidenähnliche Materie sich anlegen, deren Menge so anwuchs, dafs sie 2 bis 3 Centimeter des Raums der Röhre einnahm. Nach dem Erkalten wurde die Röhre, zur Herausnahme der faserigen Substanz, zerbrochen, wobei eine kleine Explosion entstand, welche

von dem Uebergange der Flüssigkeit in Gasform herrührte.

Die gesammelte Materie besafs folgende Eigenschaften: sie war weifs, von wolligem Ansehn, und liefs nur hier und da einige graue Punkte bemerken, welche von verflüchtigtem Jod herrührten; ihr sehr stechender, eigenthümlicher Geruch, näherte sich sowohl dem des Iods als dem des Cyans; sie besafs einen sehr ätzenden Geschmack und lange anhaltenden metallischen Nachgeschmack. Diese letzte Eigenschaft, verbunden mit der Anwesenheit des Iodquecksilbers, welches sich mir bei Behandlung mit Wasser, Kali und Säuren zu erkennen gab, erzeugte in mir den Gedanken, dafs diese Iodverbindung das Resultat einer Zersetzung durch die verschiedenen Agentien seyn könne, womit ich sie in Berührung brachte, und folglich eine Verbindung von Cyan, Iod und Quecksilber sei. Bei näherer Untersuchung ergab sich mir jedoch, dafs das Iodquecksilber nur beigemengt war, dafs man dieses trennen kann, und dann nur eine Verbindung von Iod und Cyan zurückbleibt.

Bei einem der erwähnten Versuche hatte ich Gelegenheit, den hohen Grad von Kälte zu beobachten, welchen die zu Flüssigkeiten verdichteten Gase bei ihrem Uebergang in den Gas-Zustand erzeugen. Es hatte sich eine grofse Menge flüssiges Cyan gebildet; wurde die Röhre an einer Stelle durch glühende Kohlen erweicht, so bahnte sich das ausgedehnte Gas einen Ausweg, und entwich mit grofsen Geräusch. War die Oeffnung klein, so verstrich dabei einige Zeit, so dafs ich im Stande war, den

Theil der Röhre in kaltes Wasser zu tauchen, wo sich noch flüssiges Cyan befand; zog ich diesen wieder heraus, so erschien er sogleich mit einer sehr harten und dicken Eisrinde belegt. Dieses liefs sich jedoch schon nach den schönen Gay-Lusac'schen Versuche voraus sehen, wornach das in der Atmosphäre aufgelöste Wasser in einem Augenblicke auf einer Glaskugel gefriert, wenn man stark zusammengepresste Luft aus einer engen Oeffnung darauf leitet.

Ich habe dabei auch bemerken können, dafs das flüssige Cyan eine gewisse Menge Iod auflöst, welche dasselbe roth färbt. Bei seinem Uebergang in die Gasform bildet sich aber nicht jene krystallische Materie, welche beide Substanzen unter andern Umständen liefern.

Nachdem ich gefunden hatte, dafs der Druck zur Verbindung des Iods mit dem Cyan nicht nöthig sei, versuchte ich gewöhnliche Verfahrunsarten, unter denen die folgende angewandt wurde. Man vermenge in einem Glasmörser sorgfältig zwei Theile ganz trocknes Cyanquecksilber und einen Theil trocknes Iod, bringe das Ganze in eine Phiole mit etwas weitem Halse, und erwärme diese nach und nach bis zur anfangenden Zersetzung des Cyanquecksilbers, welche sich durch Prasseln, Entstehung einiger violetten Dämpfe, und anfangende Verdichtung der weifsen Substanz an der Oeffnung der Phiole zu erkennen giebt. Dann bringe man die Phiole neben eine grofse Glasglocke, welche auf einem Papierbogen, oder besser auf einer Glastafel ruht, hebe diese an der einen Seite in die Höhe, um den Hals der Phiole darunter zu leiten, und neige

letztere so, als wolle man eine darin enthaltene Flüssigkeit ausgiefsen; augenblicklich treten sehr heftig weifse Dämpfe aus der Phiole, und verdichten sich auf der Glasscheibe zu leichten wollichten Flocken. Hört die Entwicklung auf, so erwärmt man die Phiole wieder und bringt sie von neuem unter die Glocke. Man kann diese Operation auch in einer kleinen Glasretorte vornehmen, welche in einen Recipienten mündet; es hält jedoch schwer das Produkt daraus zu entfernen, und man ist auch längere Zeit den Dünsten desselben ausgesetzt, welche belästigen können.

Neigt man die Phiole, wenn die Substanzen auf einander einwirken, statt unter die Glocke, in der freien Luft, so wird die Atmosphäre sogleich mit einer Menge Flocken erfüllt, welche darin schweben bleiben, und leichter umher fliegen als Zinkblumen.

Wendet man zur Darstellung des neuen Körpers das angegebene Verhältnifs der Materialien an, so vermeidet man einen Iod-Ueberschufs; nichts desto weniger ist jedoch eine neue Sublimation nöthig, um eine gewisse Menge Iodquecksilber, welche sich stets beigemengt befindet, abzuscheiden. Hierzu mufs man aber eine sehr mäfsige Wärme anwenden, und ich habe deshalb das Wasserbad vorgezogen, obgleich dieses längere Zeit erfordert. Zu diesem Zwecke bringt man das unreine Iodcyan auf den Boden einer etwas weiten Glasröhre, so dafs an den Seiten derselben nichts hängen bleibt, und hält diese auf irgend eine Art so lange in kochendes Wasser, bis nur rothes Iodquecksilber an dem Boden noch befindlich ist, welches sich bei dieser Temperatur

nicht verflüchtigt. Die Röhre muſs dabei etwas auf dem Gefäſse geneigt werden, damit sich das Iodcyan an die kälteren Theile derselben anlegen kann.

Von der gänzlichen Abwesenheit des Quecksilbers in dem Iodcyan kann man sich dadurch überzeugen, daſs man die Krystalle erst mit einer concentrirten Auflösung von Aetzkali, dann mit etwas überschüssiger Salpetersäure behandelt; die geringste Menge gegenwärtigen Quecksilbers würde einen Niederschlag von rothem Iodquecksilber verursachen.

Natürlich muſste nun auch versucht werden, ob nicht Joddämpfe mit Cyan in Berührung gebracht, auch Iodcyan liefern, weil man wohl glauben konnte, daſs in dem anderen Prozesse der Zustand ihres Freiwerdens Einfluſs auf das Resultat gehabt habe. Es wurde daher Cyan, so wie es sich entband, in einen Ballon geleitet, worin sich Iod in Dampfform befand. Nach dem Erkalten bemerkte man an den Wänden des durch violette Dämpfe verdunkelten Ballons, eine gewisse Menge unserer weiſsen Krystalle mit Iod vermengt, nebst einem sehr bemerklichen Antheil rothen Jodquecksilbers am Boden. Das Daseyn des letzteren in diesem Falle beweist, daſs nicht allein das Cyanquecksilber bei seiner Zersetzung durch Wärme sich theilweise verflüchtigt, sondern daſs auch das frei werdende Cyan etwas mit überführt, denn die Röhre, wodurch das Cyan in den Ballon geleitet wurde, war so lang, daſs sich ihre Temperatur bis auf $\frac{1}{4}$ ihrer Länge, während des Versuches, nicht bemerklich erhöhen konnte. Die geringe Menge des hierbei gebildeten Iodcyans zeigt

auch

auch an, dafs dieses nur seine Entstehung dem verflüchtigten Cyanquecksilber verdanke, welches durch die mittelst Wärme in dem Ballon gebildeten Ioddämpfe zersetzt wurde. Die Erzeugung des neuen Körpers hängt folglich davon ab, dafs Iod mit eben frei werdendem Cyan in Berührung gebracht wird. Wenn man Cyanquecksilber und Iod zusammen reibt, so zeigt sich die Reaction durch einen sehr stechenden Geruch; es wird also schon bei der gewöhnlichen Temperatur eine gewisse Menge Iodcyan gebildet.

Wenn das Iodcyan bei gelinder Wärme oder der gewöhnlichen Temperatur, folglich sehr langsam sublimirt ist, so besitzt es eine schöne weifse Farbe, bildet sehr lange und aufserordentlich dünne Nadeln, verräth einen stechenden Geruch, reitzt die Augen zum Thränen, und zeigt einen sehr ätzenden Geschmack. Sein specifisches Gewicht übertrifft das der Schwefelsäure, denn es schlägt sich aus derselben vollkommen nieder. Es verflüchtigt sich, ohne sich zu zersetzen, selbst bei einer viel höheren Temperatur, als die des kochenden Wassers; auf glühende Kohlen geworfen verbreitet es häufige violette Dämpfe. Es ist im Wasser, noch leichter aber im Alkohol, auflöslich; die farbelosen Auflösungen haben den Geschmack und Geruch der Substanz selbst; sie röthen weder die Lackmustinktur, noch bräunen sie den Curcumaauszug; es ist also weder sauer noch alkalisch, und zersetzt für sich allein das Wasser nicht; mit dem salpetersauren Silber giebt es keinen Niederschlag. Die Uebereinstimmung, welche man so häufig zwischen dem Chlor und Iod

in ihren Verbindungen mit anderen Körpern antrifft, zeigt sich hier nicht, denn die Verbindung des Chlors mit dem Cyan besitzt saure Eigenschaften, welche das Iodcyan nicht zeigt.

Indem ich die Eigenschaften des Iodcyans noch weiter verfolgte, beobachtete ich, dafs es sich durch concentrirte Aetzkalilauge zersetzen liefs, und hydriodsaures und hydrocyansaures Kali bildete. Setzt man dieser Auflösung schwefelsaures Eisenoxydul nebst etwas Salzsäure zu, so entsteht ein schöner grüner Niederschlag. Nach Döbereiner wird hierdurch die Gegenwart der Cyansäure, und folglich eines cyansauren Salzes angezeigt; ich fand jedoch, dafs das Iod die Ursache der intensiven Farbe ist. Zu gleicher Zeit mufs sich auch ein iodsaures Salz bilden; es war mir jedoch nicht möglich, ein solches in dem mit 40grädigem Alkohol behandeltem unauflöslichen Rückstande dieser Auflösungen zu entdecken. Giefst man Aetzkalilauge zu der Auflösung des Iodcyans, so bemerkt man im ersten Augenblicke einen Geruch nach Blausäure.

Die Salpetersäure scheint nicht auf das Iodcyan einzuwirken; es löst sich darin auf, und die Säure bleibt ungefärbt.

Von der concentrirten Schwefelsäure wird es anfangs auch nicht angegriffen; erst nach einiger Zeit färbt sich die Säure rosenroth, und das Iod schlägt sich allmählich daraus nieder.

Salzsäure zersetzt es in Blausäure und Iod.

Unter allen Säuren zeigt die flüssige schweflige Säure die bemerkenswertheste Einwirkung auf das Iodcyan; sie zersetzt es augenblicklich; denn es

wird sogleich Iod frei, wenn man einige Tropfen auf die Krystalle fallen läfst. Fügt man etwas überschüssige Säure hinzu, so erscheint die Auflösung ungefärbt, und es bildet sich Schwefelsäure, Hydriodsäure und Hydrocyansäure. Die Gegenwart der letztern verräth ihr eigenthümlicher Geruch, so wie noch deutlicher, wenn man das Gefäfs, worin die Zersetzung vor sich geht, mit Papier bedeckt, welches in Aetzkalilauge getaucht war; dieses wird durch einige Tropfen schwefelsaure Eisenauflösung und Säure, bald blau gefärbt. Hat man diese Auflösung einige Zeit, zur Verjagung der schwefeligen Säure und Blausäure, gelinde erwärmt: so liefert sie noch, auf allmähligen Zusatz von Aetzkali, schwefelsaurem Eisen und einer Säure, einen schönen grünen Niederschlag, und beweiset hierdurch, dafs dieser seine Farbe nicht der Cyansäure verdankt, deren Bildung bei Gegenwart von schwefeliger Säure nicht wohl anzunehmen ist.

Gut getrocknetes schwefeligsaures Gas wirkt nicht auf das Iodcyan, die Wirkung der flüssigen Säure beruht also auf der Gegenwart des Wassers und dessen Zersetzung; denn man braucht in der That nur einige Tropfen Wasser in das Gefäfs zu tröpfeln, worin sich die beiden erstern befinden, um sogleich Iod frei zu machen.

Trocknes Chlor zeigte nach einigen Tagen ebenfalls keine Einwirkung auf das Iodcyan; es verflüchtigt sich in demselben, und krystallisirt an den Seiten des Gefäfses.

Zur Ausmittelung des Verhältnifses der Bestandtheile des Iodcyans, wurden verschiedene Men-

gen über glühenden Eisenspänen zersetzt; das mit reinem Kali behandelte Iodeisen gab einen Antheil Iodkalium, dessen Iod-Gehalt, nach seiner bekannten Zusammensetzung als Mittel aus 5 Versuchen, auf jeden Gramm Iodcyan 0,8066 betrug. Man kann also, wenn man nach Atomen rechnet, wohl annehmen, ein Gramm Iodcyan besteht aus

Iod	»	»	0,828	»	1	Atom.
Cyan	»	»	0,172.	»	1	»
			1,000.			

Ich muſs jedoch bemerken, daſs bei jedem Versuche die Menge des Iods etwas geringer war, als sich nach der Annahme darin finden muſste, daſs die Verbindung aus 1 At. Iod und 1 At. Cyan besteht. Der Unterschied war jedoch nicht groſs genug, um sich diesen Körper aus 1 At. Iod und 2 At. Cyan gebildet zu denken; denn dann würde die Zusammensetzung seyn:

Iod	»	»	0,7062	»	1	Atom.
Cyan	»	»	0,2938	»	2	»

Ich müſste dann auch einen zu groſsen Fehler begangen haben, wie es nach meiner Verfahrungsart nicht gut glaublich ist. Uebrigens wäre es wohl nöthig, daſs diese Thatsachen noch durch genaue Untersuchung bestätigt würden. Wie mir Gay Lussac sagte, möchte das Kupferoxyd in diesem Falle zu einem genauen Resultate führen, zumal wenn wir im Besitze des sinnreichen Apparats seyn werden, welchen derselbe auszuführen gedenkt, um alle Ursachen zur Unsicherheit wegzuräumen, welche sich bei dergleichen Untersuchungen noch vorfinden.

Das Jodcyan mufs, nach seiner Zusammensetzung zu schliefsen, eine kräftige Wirkung auf den Thierkörper äufsern, und gewifs in der Medicin angewandt werden können. Doch scheint es nicht so schädlich zu seyn, als die Natur seiner Elemente erwarten läst. Ich, sowie mehrere andere Personen im Laboratorium, haben öfters dasselbe gekostet, und waren, bei der Bereitung und Verschliefsung in Gefäfse, ausgesetzt, ziemlich grofse Mengen davon einzuathmen; demungeachtet verspürten wir nur im Allgemeinen eine Erschlaffung, und stets eine heftige Reitzung der Augen, welche jedoch bald verschwand.

II.

Chemische Untersuchung einer Substanz, welche bei der gegenseitigen Einwirkung des Schwefelspiesglanzes und Iods entsteht;

von

Henry dem Sohn und Garot. *)

Bei Gelegenheit der Wiederholung einiger Versuche über die verschiedenen Gemenge, welche man zur Verfälschung des Iods anwenden soll, zerrieben wir auch einen Theil des letzteren mit gleich viel fein pulverisirtem Schwefelspiesglanz. Das Gemeng hatte nach einiger Zeit seine Farbe verändert

*) Aus dem Journal de Pharmacie, B. 10, S. 511., übers. vom Dr. Meifsner.

und war rothbraun geworden. Als wir es in einem Kolben gelinde erwärmten, gab es nicht, wie wir erwarten konnten, violette, sondern rothe Dämpfe, welche sich in der Wölbung des Apparats als glänzende, durchsichtige, sehr schön hochroth gefärbte, farnkrautartig zusammengereihte Blättchen anlegten.

Da diese Substanz einige Aehnlichkeit mit dem Iodspiefsglanz hatte, obgleich sie viel flüchtiger und weniger intensiv roth gefärbt war: so hielten wir es für zweckmäfsig dieselbe einer besondern Zerlegung zu unterwerfen, um ihre Zusammensetzung kennen zu lernen. Wir wollen nun die verschiedenen Mittel anführen, welcher wir uns zu diesem Zwecke bedienten, und bemerken zugleich dafs wir, bei der Schwierigkeit sich so flüchtiger Körper, wie das Iod und der Schwefel, zu bemächtigen, häufig nur allein auf einen Bestandtheil der Verbindung unsere Versuche richteten.

Ein Gramm des Sublimats wurde in der Wärme mit überschüssiger reiner Salpetersäure behandelt, und die Temperatur hinreichend lang unterhalten, um das durch die Säure frei gemachte Iod ganz zu verflüchtigen; der Schwefel vertheilte sich auch theils als schwefelige Säure, theils als Schwefelsäure. Einige Mal bildeten sich, während des Verdampfens, auf der Oberfläche der Flüssigkeit, kleine schwärzliche Kügelchen von geschmolzenem Schwefel, auf welche die Säure nicht mehr einwirkte, und die sich beim Glühen gänzlich verflüchtigten. Ein hinreichend starkes Glühen ist nothwendig, um zu vermeiden, dafs ein Theil dieses Schwefels sich mit

dem Spiefsglanzoxyde vermengt, wie uns bei verschiedenen Versuchen wiederfuhr, und dafs man kein gelbes Spiesglanzoxyd erhält.

Als Resultat mehrerer mit der nöthigen Sorgfalt angestellten Versuche erhielten wir: 0,285, 0,275, 0,290 weifses Spiefsglanzoxyd, welches 0,232 Spiefsglanzmetall gleich kommt; denn das weifse Oxyd besteht aus 100 Metall und 24,8 Sauerstoff, daher

$$124,8 : 100 :: 0,29 : x$$

$$x = \frac{0,29 \times 100}{124,8} = 0,233.$$

Diese erste Prüfung gab uns nun zu erkennen, dafs das Sublimat Schwefel, Iod und Spiefsglanz enthält. Wir wünschten aber zu erfahren, ob der Schwefel in einem bestimmten Verhältnisse oder nur beigemengt zugegen sey, dem jedoch schon das Ansehen widersprach. Wir richteten daher zuerst unsere Versuche auf diesen, um nachher das Verhältnifs des Iods auszumitteln.

Ein Gramm des Sublimats wurde zuerst mit einer geringen, doch zur Zertheilung hinreichenden Menge doppelt kohlensauren Kali's gerieben, mit reinem salpetersaurem Kali vermengt, ein geringer Ueberschufs Salpetersäure zugesetzt, und das Ganze nach und nach bis zum Glühen erhitzt. Durch dieses Verfahren mufste der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden, und diese sich mit dem Kali verbinden; das Iod war verflüchtigt, und das Spiefsglanzoxyd, welches sich mit etwas Kali verbinden konnte, wurde durch einen neuen Zusatz von Sal-

petersäure gefällt, worauf das Ganze mit Wasser verdünnt und auf ein Filter gebracht wurde. Die Schwefelsäure fällte man durch salpetersauren Baryt und berechnete darnach den Schwefelgehalt.

Das Gewicht des sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten schwefelsauren Baryts betrug in mehreren Versuchen: 0,65; 0,70; 0,63; 0,69; 0,68; woraus das Mittel für Schwefel 0,086, wenn man annimmt daſs der schwefelsaure Baryt auf 100 Th. 33 Th. Säure, und diese auf 100 Th. 40 Th. Schwefel enthält.

Bei einigen dieser Versuche hatte sich, wie der Geruch zeigte, etwas schwefelige Säure gebildet, und auch einige Kügelchen von geschmolzenem Schwefel auf der Oberfläche der Masse, zumal wenn das Glühen etwas zu schnell betrieben worden war. Wir versuchten daher andere Mittel den Schwefel-Gehalt zu bestimmen.

Ein Gramm zerriebenes Sublimat wurde bei gelinder Wärme mit Königswasser behandelt. Die Flüssigkeit nahm eine schwärzliche Farbe von dem ausgeschiedenen Iod an, das sich aber bald auflöste, wodurch sie orangegelb gefärbt wurde, und einen gelben Niederschlag fallen lieſs, welcher erst mit durch Salzsäure geschärftem, dann reinem Wasser ausgewaschen, als Schwefel in Rechnung kam.

Das Gewicht dieses Schwefels variirte sehr nach Maſsgabe der angewandten Säure-Menge und Dauer der Behandlung; wenn wir jedoch den Schwefel der dabei zugleich gebildeten Schwefelsäure hinzurechneten, so erhielten wir sehr nahe das Resultat der Behandlung mit Salpeter, und zwar:

Schwefel » » » » » » 0,06
schwefelsauren Baryt 0,25 = 0,08 Schwefel.

Schwefel 0,09.

Schwefel » » » » » » 0,045
schwefelsauren Baryt 0,305 = 0,04 Schwefel.

Schwefel 0,085.

Schwefel » » » » » » 0,02
schwefelsauren Baryt 0,50 = 0,064 Schwefel.

Schwefel 0,084.

oder als Mittel der mehrsten Versuche 0,088 Schwefel.

Zur Trennung der Schwefelsäure von dem Königswasser, sättigten wir die Flüssigkeit genau mit reinem Kali, wodurch Iod und Spiefsglanzoxyd gefällt werden; nach der Filtration behandelten wir sie mit überschüssiger Salpetersäure, und erwärmten sie zur Ausscheidung des Iods und Spiefsglanzoxydes, welches von etwas im Ueberschufs zugesetztem Kali aufgelöst seyn konnte. Nun wurde die Schwefelsäure mit einem Barytsalze gefällt.

Ietzt bliebe nun noch die Menge des Iods in unserer Verbindung zu bestimmen übrig. Schon aus dem Verluste können wir hinreichend sehen, dafs es sich als Iodspiefsglanz darin befindet, welches besteht:

nach Thomson aus { Metall » 23,2 / Iod » » 64,4 }

nach Berzelius aus { Metall » 23,2 / Iod » » 67,9 }

Denn 0,232 + 0,085 = 0,317 und 1 Gramm weniger 0,317 = 0,683 oder beinah 0,679.

Die Darstellung des Iods bot viele Schwierigkeiten dar, theils wegen seiner, so wie der Flüchtigkeit der mehrsten seiner Verbindungen, theils wegen der Auflöslichkeit fast aller Iodmetalle in einem geringen Ueberschusse des iodsauren oder fällenden Salzes. Unsere Annäherungen lassen jedoch keinen Zweifel über die wahre Zusammensetzung der Verbindung. Wir bedienten uns hierzu folgender Verfahrungsarten.

Ein Gramm des Sublimats wurde in einem großsen Ueberschusse einer Auflösung von Kali in Alkohol zertheilt, das Ganze abgeraucht und heftig geglüht, um das hydriod- und iodsaure Salz in Iodkalium zu verwandeln. Alkohol löste Iodkalium auf; da es jedoch sehr ätzend war, so wurde das hervorstechende Kali durch Essigsäure gesättigt, worauf sogleich ein orangegelber Niederschlag von Schwefelspiefsglanz entstand. Schwefelwasserstoffgas-Entwickelung konnte nicht bemerkt werden. Nachdem der Niederschlag getrennt und ausgewaschen war, wurden sämmtliche Flüssigkeiten vereinigt, und eine Auflösung des salzsauren Quecksilbers behutsam und zwar mit der Vorsicht zugesetzt, dafs weder durch einen Ueberschufs derselben Iodquecksilber aufgelöst werden konnte, noch unzersetztes hydriodsaures Kali zurückblieb, welches eine gleiche Wirkung besitzt.

Das gesammelte, gewaschene und getrocknete Iodquecksilber, im maximo, gab uns nun die Menge des Iods an; da es nach Thenard aus 312 Iod und 251,9 Metall, nach Thomson aus 125 Iod und 100 Metall besteht. Nach der von Berzelius angege-

benen Zusammensetzung des iodas hydrargiricus berechnet, erhielten wir ein übereinstimmendes Resultat.

Wir haben auch einige Mal den Iod-Gehalt des Iodats aus dem gebildeten Hydriodate berechnet, wenn das Gemeng nicht geglüht worden war; die Menge Wasserstoff des letztern gab uns wirklich den Sauerstoffgehalt der Iodsäure, und folglich das Verhältniſs an gebildeter Säure, woraus dann auch das Gewicht des Iods berechnet werden konnte.

Wir bedienten uns auch des Iodblei's, verlieſsen es aber bald wegen seiner Auflöslichkeit im Wasser und den Bleiauflösungen.

Die folgenden Resultate nähern sich einander so, als man es von der Schwierigkeit der Untersuchung eines so flüchtigen Körpers erwarten kann, dessen Verbindungen entweder auch flüchtig oder auflöslich sind.

1.	Jodquecksilber im max. » » » »		1,17	= 0,647 Jod.
2.	desgleichen » » » » » » »		1,24	= 0,671 »
3.	desgleichen » . » » » » » »		1,20	= 0,665 »
4.	desgl. vom Hydriodat » . »	1	} = 1,162	= 0,64 »
	» vom Iodat nach d. Theorie	0,162		
5.	desgl. vom Hydriodat » » »	0,78 = 0,39	}	= 0,63 »
	» nach der Berechn. des Iodats »	0,24		

Behandelt man die Substanz mehrmals mit Alkohol in gelinder Wärme, so kann man auch das Iod nebst Spuren von Schwefel trennen.

Der Schwefel und das Spieſsglanz hatten sich in Form eines sehr homogenen gelben Pulvers niedergeschlagen.

Die mit Kali gesättigte geistige Flüssigkeit gab nach dem Glühen ein Iodkalium, welches, durch

das Quecksilbersalz zersetzt, ein dem vorigen sehr nahe kommendes Resultat lieferte, nemlich 0,648 Iod. Durch Wasser liefs sich die Substanz auch zerlegen; man bekam Hydriodsäure, weder schwefelige noch Schwefelsäure, aber Spiefsglanzoxydul mit Schwefel zu einem orangegelben Pulver gemengt oder verbunden. Dieser Niederschlag enthielt jedoch noch einige Spuren der Iodverbindung.

Die Hydriodsäure wurde theils nach dem Iodquecksilber im max., theils nach der zur Sättigung nothigen Menge Baryt, theils endlich nach dem Iodkalium, auf Iod berechnet.

Im ersten Falle wurde eine Auflösung des salzsauren Quecksilberoxyds sorgfältig in die saure Flüssigkeit gegossen, und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Das Resultat war:

0,63 Iod und 1,14 Iodmetall.

Es blieb aber noch ein wenig in dem oben erwähnten gelben Niederschlage zurück, und vielleicht hatte sich bei der Einwirkung der Wärme etwas Hydriodsäure verflüchtigt.

Im zweiten Falle wurde die Auflösung der Hydriodsäure mit Barytwasser übersetzt, und ein Strom reines kohlensaures Gas hindurchgeleitet, welches dem hydriodsauren Baryt den Baryt-Ueberschufs entzog. Als sich kein Niederschlag mehr bildete, wurde filtrirt und schwefelsaures Natron zugesetzt. Der schwefelsaure Baryt gab nun die Menge des mit der Säure verbundenen Baryts, und somit auch die Menge des Iods. Wir erhielten

schwefelsauren Baryt » 0,6 = 0,402 Baryt.

Wenn nun 97 Baryt 157,45 Hydriodsäure sättigen, so erhält man auf 0,402 Baryt, 0,652 Säure, welche enthält:

Iod » » » » » » 0,646
Wasserstoff » » » 0,006.

Die Hydriodsäure besteht nämlich aus 1,24 Wasserstoff und 156,21 Iod.

Der mit Salzsäure behandelte Niederschlag hielt noch etwas Iod zurück; auch erhält man noch 0,09 Schwefel und Spuren von Iodquecksilber in max. Durch Behandlung der durch Kali gesättigten und filtrirten Flüssigkeit mit dem Quecksilbersalze, würde man also im Ganzen 0,66 Iod gewonnen haben.

In einem anderen Versuche erhitzten wir den durch die Einwirkung des Wassers gebildeten gelben Niederschlag gelinde mit saurem weinsteinsauren Kali, um das Spiefsglanzoxyd zu trennen; der unangegriffene Schwefel wog 0,09 und 0,084. Als wir dann durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas streichen liefsen, erhielten wir 0,32 Schwefelspiefsglanz, worin 0,233 Metall; denn 137 : 100 = 0,320 : x, das Schwefelmetall zu 375 Schwefel und 100 Metall gerechnet.

$$\frac{100 \times 0{,}320}{137} = 0{,}233.$$

Im dritten Falle wurde endlich die Säure ganz genau mit reinem Kali gesättigt, verdampft, und in einem gewogenen Platintiegel heftig geglüht. Die Differenz nach dem Glühen gab 0,772 Iodkalium, welches nach Berzelius 0,586 Iod enthält.

Aufserdem lieferte die Behandlung des Pulvers mit Salzsäure noch

Iodquecksilber im max. » 0,142 = 0,078 Iod: so dafs der Iod-Gehalt bei dieser Zerlegung betrüge: 0,586 + 0,078 = 0,664.

Nach dieser Untersuchung besteht also das Sublimat in 100 Theilen aus:

Schwefel	»	»	»		8,8
Spiefsglanz	»	»	»		23,2
Iod	»	»	»	»	66,4
Verlust *)	»	»	»		1,6
					100.

Da aber nach der Theorie das Schwefelspiefsglanz von Berzelius auf 232 Metall 67,9 Iod enthält, so nehmen wir folgende Zusammensetzung an:

Schwefel	»	»	»		8,9
Iod	»	»	»	»	67,9
Spiefsglanz	»	»	»		23,2
					100.

Wenn wir nun annehmen, dafs der Spiefsglanz mit dem Schwefel darin auf der ersten Schwefelstufe steht, so hätten wir

$$100:37=23,2:x \text{ d. i. } \frac{37 \times 23,2}{100} = 8,58 \text{ Schwefel,}$$

eine Zahl, die von den auf dem Wege des Versuchs gefundenen 8,9 und 8,8 wenig abweicht.

*) Wem dieser Verlust etwas zu grofs vorkommen sollte, dem bitten wir, die grofse Flüchtigkeit des Iods und mehrerer seiner Verbindungen zu berücksichtigen; dann wird er ihn wohl leicht, zumal bei Versuchen mit so kleinen Mengen, entschuldigen.

Betrachtet man nun dafs 23,2 Metall sich mit 4,3 Sauerstoff zu Oxydul verbinden, und diese Menge Sauerstoff 0,550 Wasserstoff entspricht, so hat man mit dem Iod zugleich die Zusammensetzung der Hydriodsäure; denn 156,21 Iod erfordern 1,24 Wasserstoff,

$$156,21 : 1,24 = 67,9 : x \frac{1,24 \times 67,9}{156,21} = 0,533 \text{ Wasserst.}$$

Hiernach wird man sich nun nicht sehr verwundern, dafs unsere Substanz von dem Wasser in Hydriodsäure, Schwefel und Spiefsglanzoxydul zersetzt wird.

Wenn wir nun die wahre chemische Zusammensetzung unseres Sublimats nach Berzelius Proportionen ermitteln, so erhalten wir

1 Atom Spiefsglanz	»	1612,90	» 23,2
3 » Iod » »	»	4700,10	» 67,9
3 » Schwefel	»	603,48	» 8,9
		6916,48	100,0
oder 1 At. Iodspiefsglanz	»	6313,00	» 91,1
3 » Schwefel » »	»	603,48	» 8,9
		6916,48	100,0

Wirklich bekommt man auch sehr nahe das Atomgewicht des Iods und Schwefels, wenn man 23,2 für das Atomgewicht des Spiefsglanzes annimmt; denn

$$23,2 : 1612,9 = 67,9 : x \text{ d. i. } \frac{1612,9 \times 67,9}{23,2} = 4720,5.$$

$$23,2 : 1612,9 = 8,9 : x \text{ d. i. } \frac{1612,9 \times 8,9}{23,2} = 604,84.$$

Das Atomgewicht unserer Verbindung würde also durch die Zahl 6916,48 ausgedrückt werden können.

Wir wollen nun zur Bereitung dieser Verbindung übergehen.

Um diese Substanz zu gewinnen, empfehlen wir ein inniges Gemeng von Schwefelspiefsglanz und Iod bei gelinder Wärme zu sublimiren. Die Masse muſs aber vorher in einem schicklichen Gefäſse gut getrocknet seyn, damit das entwickelte Wasser die schon sublimirten Krystalle nicht zersetzt. Auch haben wir noch versucht, die Substanz auf andere Art zu gewinnen, und zwar

1) indem wir ein Gemeng von 9 Th. Schwefel, 68 Th. Iod und 24 Th. Spieſsglanz bei gelinder Wärme sublimirten. Die röthen Krystalle kamen mit den obigen ganz überein.

2) Durch Sublimation von 6 Th. Iodschwefel und 2 Th. Spieſsglanz gewannen wir auch ähnliche rothe Blättchen, die aber mit einigen leicht zu trennenden nadelförmigen Krystallen von sublimirtem Schwefel vermengt waren.

3) Wir lieſsen durch eine Röhre, welche stark erhitztes pulverisirtes Spieſsglanz enthielt, auf der einen Seite Ioddämpfe, auf der anderen Schwefeldämpfe streichen. Es bildeten sich hierbei ebenfalls ähnliche Krystalle; aber dieses Verfahren ist mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, weil oft die nöthige Wärme um etwas Spieſsglanz zu sublimiren, die rothen Krystalle zum Schmelzen bringt. Wir erreichten jedoch unseren Zweck auch hierdurch.

Das

Das erste Verfahren, gleiche Theile Schwefelspiefsglanz und Iod zu sublimiren, ist aber den anderen allen vorzuziehen. Die rothen Dämpfe erscheinen im Sandbade bei gelinder Wärme sehr bald; das Feuer muſs hierauf so gemäſsigt werden, daſs man die Hand kurze Zeit an das Sublimations-Gefäſs halten kann, da eine stärkere Wärme das Sublimat schmelzen und selbst zersetzen könnte. Nach beendigter Sublimation erscheint der Rückstand graugrünlich und besteht gröſstentheils aus Spieſsglanzoxydul, nebst einer geringen Menge Iod- und Schwefelspiefsglanz.

Das Sublimat erscheint in Form glänzender, durchsichtiger, intensiv hochroth gefärbter, Farrenkraut-artig zusammengehäufter Blättchen; doch erhält man auch zuweilen prismatische Nadeln, wenn das Sublimations-Gefäſs sehr groſs ist. Es schmilzt sehr leicht bevor es sich zersetzt und kann in gelinder Wärme, ohne seine Eigenschaften zu verlieren, mehrere Mal sublimirt werden; wird es jedoch stark erhitzt, so zerfällt es in Iod, Schwefel, schwefelige Säure und Spieſsglanz, welches zum Theil als Oxyd fortfliegt.

Auf der Zunge erregt es einen stechenden unangenehmen Geschmack, welcher ohne Zweifel der Hydriodsäure zuzuschreiben ist, die sich sehr schnell durch Zersetzung bei der Berührung mit dem Speichel bildet. Sein Geruch ist unangenehm, und erinnert an einige Schwefel-Präparate.

Das Licht scheint auf unsere Substanz keine Einwirkung zu äuſsern, denn ihre Farbe wird nicht bemerklich verändert.

Im Kreise der Voltaischen Säule, so dafs die Substanz auf der einen Seite von dem Drahte des negativen Poles unmittelbar, auf der anderen Seite von dem Quecksilber, in welches der Draht des positiven Poles eintaucht, berührt wird, erleidet sie auch eine Zersetzung; wir konnten aber am positiven Pole kein Iod sammeln, blofs die Oberfläche des Quecksilbers hatte sich etwas geschwärzt. Die Schwierigkeit, die Substanz im aufgelösten Zustande dem elektrischen Strom auszusetzen, da sie durch viele Auflösungsmittel zersetzt wird, mufste uns abhalten, den Einflufs der Elektricität auf dieselbe zu bestimmen.

Alkohol und Aether zersetzen sie schon in der Kälte, und zwar vollkommen; sie lösen das Iod auf, und fällen den Schwefel und das Metall als ein gelbes Pulver, ohne Zweifel als Schwefelspiefsglanz-Hydrat, oder sehr fein zertheiltes Schwefelmetall.

Das Wasser zersetzt sie, wie wir schon bemerkten, in Hydriodsäure, Spiefsglanzoxydul und damit verbundenen Schwefel, den man theils durch saures weinsteinsaures Kali, oder auch durch verdünnte Salzsäure leicht trennen kann.

Die Salpetersäure, salpetrige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersalzsäure scheiden schon in der Kälte das Iod aus, oder lösen es vollkommen auf. Die einen lösen das Metall auf, ohne den Schwefel anzugreifen, wie die beiden letzt genannten; die anderen oxydiren das Metall, und verwandeln den Schwefel in schwefelige Säure und Schwefelsäure.

Die schwefelige Säure und Hydrothionsäure äufsern weder in Gasform, wenn man sie über die trockne Substanz streichen läfst, noch in flüssiger Form eine Einwirkung. Eben so auch die Pflanzensäuren.

Durch reines Chlorgas wird sie zersetzt; zuert Iod ausgeschieden, welches sich in einem Ueberschusse des Gases bald wieder auflöst, dann Chlormetall gebildet, und der Schwefel als Chlorschwefel in weifsen dicken Dämpfen verflüchtigt. Setzt man etwas Wasser hinzu so entsteht Schwefelsäure, ohne Zweifel Hydriodsäure, und das Chlormetall wird in basisches oder blofses Oxyd verwandelt.

Wird die Substanz mit Kali und Natron heftig erhitzt, so entstehen iodsaure, hydriodsaure und schwefelsaure Salze, nebst Schwefelkalium oder Natrium und Spiefsglanzoxyd in dem Ueberschusse der Alkalien aufgelöst. Man erhält daher auch durch Zusatz einer schwachen Säure zu der aufgelösten Masse einen gelben Schwefelspiefsglanz-Niederschlag.

Durch flüssiges Aetzammoniak entsteht ein weifslicher Niederschlag von Schwefel und Spiefsglanzoxydul, so wie auch Hydriodsäure.

Nach dem bisher Angeführten glauben wir wohl, diese Substanz für eine wahre chemische Verbindung ansehen zu können, und schlagen für sie, nach Analogie der Schwefelcyan-Verbindungen, den Namen Schwefeliod-Spiefsglanz (Sulfoiodure d'antimoine) vor.

Nach dieser Hypothese befänden sich nun der Schwefel und das Iod, als Iodschwefel mit dem

Spieſsglanz in unserer Substanz verbunden. Wenn nun nach Thomson, der Iodschwefel aus 1 Atom Schwefel und 1 Atom Iod besteht, so würde dieser neue Körper eine Verbindung seyn von

1	Atom Iodschwefel	»	5303,58	»	76,8
1	» Spieſsglanz	»	1612,90	»	23,2
			6916,48		100.

Wir haben uns vorgenommen, die Einwirkung des Iods auf andere Schwefelmetalle zu prüfen, und hierüber schon einige Versuche eingeleitet.

III.

Ueber die Gegenwart des Iods in der Salz-Soole zu Halle an der Saale;

vom

Dr. Meiſsner.

Der Ursprung und erste Anfang der Hallischen Saline, ist in undurchdringbares Dunkel gehüllt, und es läſst sich kaum mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen, daſs die hieſsigen Salzquellen schon vor Christi Geburt benutzt worden sind. Offenbar aber gaben sie Veranlassung zur Erbauung der Stadt Halle, da der Theil derselben, welcher den Salzbrunnen oder dem Thale am nächsten liegt, weit früher erbauet ist, als der höhere Theil der Stadt. Erst seit der Zeit, als Kaiser Otto der erste im zehnten Jahrhunderte die Salzbrunnen und die ganze Gegend zu dem von ihm errichteten Stifte Magdeburg geschlagen, wird es nach gerade etwas heller in der

Geschichte des hiesigen Salzwerks. Doch es ist nicht mein Zweck, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen; ich wollte blofs den mit der Geschichte der Salzquellen weniger bekannten Lesern andeuten, dafs die Hällischen Salzquellen zu den älteren ihres Gleichen gehören.

Schon im Jahre 1820 gelang es mir in der Soole der hiesigen Quellen einen früher übersehenen Bestandtheil derselben, nemlich das Kali, nachzuweisen, wie ich solches in dem 2ten B. der klinischen Jahrbücher des H. Prof. Krukenberg bekannt gemacht habe. Ietzt kann ich nun auch das Iod als einen neuen Bestandtheil der Soole aufstellen.

Die Auffindung des Iods in der Mutterlauge der Sülzer Salz-Soole durch Krüger *) gab mir Veranlassung, auch in der hiesigen Soole nach Iod zu suchen. Ich bediente mich hierzu erst der reinen Soole, wie sie aus dem reichhaltigsten, dem deutschen, Brunnen gehoben wird. Die Anzeigen, welche mir verschiedene Reagentien gaben, waren so zweideutig und unsicher, dafs ich beschlofs, die Versuche mit der Mutterlauge zu wiederholen.

Die Mutterlauge war sehr salzreich, besafs eine gelbliche Farbe, einen starken salzsauren Geruch und starken eigenthümlichen Salzgeschmack. Als ich nach der bekannten Art, dieselbe erst mit Salpetersäure in hinreichender Menge versetzte, und darauf frisch gekochtes Stärkemehl hineinfallen liefs, so färbte sich die ganze Flüssigkeit schon nach einer

*) S. d. J. n. R. B. 7. S. 444.

Minute intensiv blau. Wegen der Concentration der Mutterlauge, konnte sich das Iod-Stärkemehl nur langsam absetzten, doch war der Niederschlag schon nach 12 Stunden vollkommen an dem Boden abgelagert. Nachdem derselbe wohl ausgewaschen und auf einem Filter gesammelt worden war, behandelte ich ihn mit in Alkohol aufgelöstem Aetzkali; verdampfte die getrennte Flüssigkeit zur Trockne und erhitzte die Salzmasse mit gleichviel Braunstein und concentrirter Schwefelsäure. Das Iod verbreitete sich hierbei als ein schöner violetter Dampf in dem Gefäſse.

Die Menge des Iods in der Mutterlauge konnte nur sehr gering seyn, denn von 6 Pfunden gelang es mir kaum $\frac{1}{2}$ Gran auf die angegebene Art zu sammeln. Da jedoch dieses Verfahren allein keine groſse Genauigkeit zuläſst, so muſs ich mir die nähere Bestimmung noch vorbehalten. Wahrscheinlich befindet sich das Iod in der Mutterlauge als hydriodsaures Natron.

Durch das hiesige Königliche Oberbergamt werde ich Gelegenheit erhalten die Mutterlaugen mehrerer Preuſsischer Salz-Soolen auf Iod prüfen zu können, und den Lesern dieser Zeitschrift das Resultat davon mittheilen.

Die neuesten Forschungen über Elektricität.

I.

Von den elektromotorischen Wirkungen, welche durch Berührung von Metallen und tropfbaren Flüssigkeiten hervorgebracht werden, und einem Verfahren, mittelst elektromagnetischer Einflüsse die Veränderungen zu erkennen, welche gewisse Auflösungen durch den Luftzutritt erfahren;

von

Becquerel. *)

(Vorgelesen in der königlichen Akademie der Wissenschaften am 12. April 1824., übersetzt aus den Annales de Chimie et de Physique, Avril 1824., oder B. XXV. S. 405—415., von G. Ch. Fechner.)

Schon früher legten wir der Akademie mehrere Abhandlungen über die elektrischen Erscheinungen vor,

*) Diese Abhandlung gehört zur Reihe der früher von demselben Verf. mitgetheilten (vergl. IX. 448. X. 385.) und ist, wie sogleich die erste Periode sagt, mit Beziehung darauf geschrieben. — Die vorliegende Uebersetzung ist übrigens, wie alle in dieser Zeitschrift, wörtlich genau und blos in soferne frei, als sie von einem sprachgewandten Uebersetzer herrührt. Der Herausgeber hat einige Anmerkungen beigefügt, welche ihm hierher zu gehören schienen.
d. H.

welche wir bei chemischen Einwirkungen mit Hülfe des Schweiggerschen Galvanometers beobachtet hatten; leiteten aber diese Erscheinungen vom blofsen Spiele chemischer Verwandtschaften ab, in dem Glauben, dafs sonst keine andere Ursach ihre Zwischenwirkung dabei äufsere. Eine aufmerksamere Untersuchung hat uns jedoch zur Berichtigung dieser Ansicht geführt. Man wird sich z. B. der frühern Versuche erinnern, die wir in der Absicht anstellten, zu erfahren, was während der Einwirkung einer Säure auf ein Alkali vor sich gehe. Wir brachten zu diesem Zwecke die Säure in ein Platinalöffelchen, welches mit dem einen Ende des Galvanometers in Verbindung stand, und das Alkali (mit einem kleinen Papierstreif umgeben) zwischen die Schenkel einer Platinakluppe, die am andern Ende des Drahtes befestigt war; tauchten darauf das Alkali in die Säure, und sahen dadurch auf der Stelle einen elektrischen Strom erregt, der von letzterer zu ersterem ging, woraus wir den Schlufs zogen, dafs die Säure bei der elektrischen Action positiv, das Alkali negativ elektrisch werde. Wir liefsen aber hierbei die elektrischen Wirkungen aus der Acht, welche die Berührung zur Folge hatte, in der die Säure mit dem Platin und das Alkali durch den Papierstreifen, als Zwischenkörper, mit dem nämlichen Metalle stand. Volta's Beispiel schien uns dazu zu berechtigen, der auch bei seiner Säule die elektromotorischen Wirkungen der tropfbaren Flüssigkeiten auf die Metalle jederzeit vernachlässigte, weil er sie durch keines seiner condensirenden Elektroskope zur Wahrnehmung bringen konnte. Es wird sich

jedoch im Verfolg ergeben, daſs diese Wirkung durchaus nicht übersehen werden darf, zumal bei den elektrochemischen Erscheinungen, welche uns beschäftigen. Wir haben also Erscheinungen als einfach angesehen, welche es nicht waren. Die Angabe der Vorsichtsmaſsregeln, welche man zu nehmen hat, um, nach Beseitigung aller bekannten störenden Ursachen, die rein von chemischer Action abhängigen elektrischen Wirkungen zu erhalten, werden wir zum Gegenstande einer andern Abhandlung machen; der Gegenstand der jetzigen sind blos die elektromotorischen Wirkungen, welche die tropfbar flüssigen Körper auf feste äuſsern.

Zur Ansammlung der Elektricität, welche bei Berührung einer tropfbaren Flüssigkeit mit einem festen Körper frei wird, bedienen wir uns eines condensirenden Elektroskops von ausnehmender Empfindlichkeit, dessen Erfindung*) wir H. Bohnenberger, Professor der Physik und Astronomie in Tübingen, verdanken. Es besteht aus zwei, vertical aufgestellten, trocknen Säulen, die ihre entgegengesetzten Pole einander zukehren. Die beiden obern Pole stehen durch einen Metallstreifen mit einander in Verbindung, der in der Mitte mit einer Oeffnung durchbohrt ist, durch welche eine, auf den Wänden derselben befestigte, Glasröhre hin-

*) oder vielmehr verbesserte Einrichtung. Denn Behrens hat es ursprünglich angegeben in Gilbert's Annalen von 1816., oder B. 23. S. 24. — Es ist sehr zu beklagen, daſs wir von diesem jungen Gelehrten, der durch diese Abhandlung zu so schönen Erwartungen berechtigte, seit der Zeit nichts mehr hören und nicht einmal wissen ob er noch lebt. d. H.

durchgeht; ein Goldblatt, welches mit der untern Platte eines Condensators, vermittelst eines durch die Glasröhre gehenden Metallstreifens Gemeinschaft hat, hängt zwischen den beiden untern Polen. Das Ganze ist mit der Glasglocke bedeckt, welche den Condensator trägt. *) So wie das Goldblatt eine nur ganz schwache Elektricitätsmenge aufgenommen hat, wird es vom Pol der Säule, welcher die ungleichnamige Elektricität besitzt, angezogen und von dem andern abgestofsen. **)

Anstatt zweier Zambonischer Säulen bedienten wir uns blos einer einzigen, die wir auf einem hölzernen Untersatz in horizontaler Lage befestigten. Auch befestigten wir an jedem ihrer Pole in verticaler Richtung eine Metallplatte von 7 bis 8 Centimeter (ohngefähr 3 Zoll) in Länge, wo sich denn das Goldblatt zwischen diesen beiden Platten aufgehan-

---

*) „Le tout est recouvert de la chloche de verre qui porte le condensateur." Der Verf. meint das Glas, welches die Zambonischen Säulen und das zwischen ihnen hängende Goldblättchen umfafst, worauf der Deckel von Metall ruht, welcher auch die Condensatorplatten trägt. d. H.

**) Genau beschrieben findet der Leser dieses Instrument B. 25. d. alt. R. d. J. S. 160 — 164. Man wird dieses Elektrometer auch transportabel machen können zur Untersuchung der Luftelektricität auf Spaziergängen, wenn man das Goldblättchen viel tiefer hinabgehen läfst, dasselbe aber unten an einer durch eine Schraube stellbaren isolirenden Glasröhre befestiget, so dafs es sich wohl gegen die eine oder andere Zambonische Säule hinbiegen aber nicht ganz zum Anschlagen gelangen kann. Die Art der Krümmung des Goldblättchens deutet dann die Natur der Elektricität an. Noch andere Verbesserungen aufser der von Becquerel angegebenen lassen sich dabei denken. d. H.

gen befand. Da es ihnen auf diese Weise alle seine Punkte darbot, so mufste die Einwirkung, die es von derselben erfuhr, weit beträchtlicher seyn, als da es der Wirkung der beiden Enden jener kleinern Säulen ausgesetzt war. Die condensirenden Platten übrigens, deren wir uns bedienten, hatten 9 Zoll im Durchmesser. Die Empfindlichkeit dieses Apparats ist bei der angegebenen Einrichtung so grofs, dafs eine, mit Tuch geriebene, Glasröhre bei trockenem Wetter schon darauf wirkt, wenn man sie nur in einer Entfernung von 8 bis 10 Fufs darüber hält, während bei der Bohnenbergerschen Einrichtung die Wirkung erst spürbar wird, wenn man die nämliche Röhre auf drei Fufs nähert. Der elektrische Zustand der Hand oder der Haare zeigt sich schon auf mehrere Fufs Entfernung von Einflufs darauf; und es ist sonach unerläfslich, diesen Einflüssen vorzubeugen, wenn man sich mit ins Feine gehenden Untersuchungen beschäftigt.

Mit Hülfe dieses Instruments stellten wir nachstehende Versuche an:

Ein Schälchen von Kupfer ward auf die obere Platte des Condensators gesetzt, mit einer Auflösung von fixem oder flüchtigem Alkali gefüllt, und diese durch Eintauchen des Fingers, oder durch einen feuchten Streifen Goldschlägerhäutchen mit dem allgemeinen Leiter (dem Erdboden) in Verbindung gesetzt; so wie auch die untere Platte des Condensators *) mit dem Bo-

*) Bei Bohnenbergers Elektrometer ist die untere Platte die Elektrometerplatte, die Condensatorplatte liegt aber auf. Zum Zwecke obiger Versuche war natürlich die umgekehrte Einrichtung zu wählen, oder Condensator und Elektrometer zu trennen. d. H



den in leitender Gemeinschaft stand. Als wenig Augenblicke nachher die obere Platte abgehoben wurde, bewegte sich das Goldblatt zum positiven Pol hin: woraus zu schliefsen, dafs die alkalinische Auflösung bei ihrer Berührung mit dem Kupfer positive, das Metall negative Elektricität angenommen hatte.

Die Anwendung von Schwefelsäure anstatt der alkalinischen Auflösung gab entgegengesetzt elektrische Wirkungen. Die Säure nahm positive, das Metall negative Elektricität an.

Wir suchten die elektromotorischen Wirkungen, welche eintraten, wenn Metalle mit alkalinischen oder sauren Auflösungen in Berührung kommen, unter andern auch am Platin nachzuweisen. Ein, mit einer alkalinischen Auflösung gefülltes, Platinaschälchen ward auf die obere Platte des Condensators gestellt; darauf einerseits die untere Platte mit einem Platinablech, andererseits die Flüssigkeit mit dem Finger berührt. Auf solche Art wurden die elektromotorischen Wirkungen zwischen Platin und Kupfer aufgehoben *), weil sie von beiden Seiten gleich waren; und es blieb somit auf der obern Platte nur die Elektricität zurück, welche das Platin durch seine Berührung mit der Auflösung erlangt hatte. Zuweilen wird die Zwischeneinbringung ei-

*) Diefs ist nicht ganz richtig. Wenn Kupfer auch in der Mitte liegt zwischen zwei heterogenen Metallen, so wird es doch elektrisch, wie meine galvanischen Combinationen zeigen und wie leicht am Elektrometer, besonders dem Bohnenbergerschen, nachzuweisen, wenn man z. B. eine zwischen zwei Zinkplatten gehaltene Kupferplatte, mit dem vom Condensator bedeckten Elektrometerdeckel in Berührung bringt. d. H.

nes Papierstreifens *) zwischen Kupfer und Platin erforderlich; indem die Empfindlichkeit des Apparats so grofs ist, dafs sich schon ein sehr geringer Unterschied in der Beschaffenheit der metallischen Oberflächen von Einflufs auf die elektromotorische Action zeigt. Bei so getroffenen Mafsregeln erhielten wir das nämliche Resultat als oben; d. h. in Berührung mit einer alkalinischen Auflösung ward das Platin negativ, mit concentrirter Schwefelsäure positiv elektrisch. Ein Zinkschälchen nahm, mit Natronauflösung gefüllt, negative, mit concentrirter Schwefelsäure, positive Elektricität an. Ist die Säure mit Wasser verdünnt, so giebt sich gar keine freie Elektricität zu erkennen.

Das Silber nahm immer nur eine sehr schwache Menge Elektricität an, mochte man es mit einer alkalinischen oder sauren Auflösung in Berührung bringen.

In der Regel nimmt, wenn eine saure Auflösung mit einem Metall in Berührung kommt, das Metall positive, die Säure negative Elektricität an, und der entgegengesetzte Erfolg tritt bei Berührung des Metalls mit einer alkalinischen Auflösung ein. Wir sagen in der Regel; denn es kommen eine grofse Menge Fälle vor, wie z. B. beim Silber, wo die elektromotorischen Wirkungen nur sehr schwach auftreten; wo sie aber bemerklich gemacht werden

*) Nothwendig doch eines feuchten. Daraus entsteht wieder, genau genommen, eine kleine Zweideutigkeit, die überhaupt bei dieser Gattung von Versuchen so schwer zu vermeiden. d. H.

können, findet man jedesmal, dafs sie sich auf die angegebene Art äufsern.

Davy hatte schon früher gefunden, dafs die Alkalien und Säuren, welche trocken und in fester Gestalt darzustellen sind, durch Berührung mit Metallen elektrisch werden. So nehmen die Sauerkleesäure, die Bernsteinsäure, vollkommen trocken, als Pulver oder in Masse, auf eine Kupferplatte gebracht, negative Elektricität an, und theilen dem Metall positive mit. *)

Der nämliche berühmte Chemiker fand auch, dafs das Kali und Natrum wegen der Schwierigkeit, sie wasserfrei zu erhalten, im Allgemeinen keine elektrische Wirkung durch ihre Berührung hervorbrachten; dafs sie jedoch, wenn sie eine starke Calcination erfahren hatten, momentene Fähigkeit erhielten, durch Berührung mit einem Metall elektrisch zu werden. Er versuchte ferner mit Hülfe sehr empfindlicher Instrumente den elektrischen Zustand zu bestimmen, in welchem sich eine isolirte alkalinische oder saure Auflösung nach der Berührung mit Metallen befindet; allein es ergab sich ihm dabei gar keine elektrische Wirkung.

Unsere obigen Versuche beweisen also, dafs die elektrischen Wirkungen, welche Davy bei

*) Wer Davy's Versuche nachlesen will in Gehlen's Journal für Chem., Phys. und Min. B. V. S. 86, wird finden, dafs derselbe dabei von der Temperatur abhängige Anomalien gefunden hat. Und noch mehr Anomalien fand C. G. Gmelin bei Wiederholung der Versuche Davy's. Es sind diese Versuche aus einem ganz andern Gesichtspunkte aufzufassen, wie ich B. IX. S. 241. dieses Jahrbuches d. Ch. u. Ph. gezeigt habe. d. H.

Berührung eines Metalls mit einer Säure oder einem Alkali im festen trocknen Zustande, wo mithin keine chemische Wirkung Statt hat, wahrnahm, auch bei der Berührung sämmtlicher Metalle mit sauren oder alkalinischen Auflösungen eintreten, obwohl hier manchmal ein Anfang von chemischer Wirkung vorhanden ist.

Bei den vorstehenden Versuchen war nur von Elektricitäten die Rede, welche eine hinlängliche Spannung besafsen, um das Spiel der elektrischen Kräfte auf den beiden Platten des Condensators zu gestatten; bei der chemischen Action aber ist diese Spannung so schwach, dafs ein anderes Instrument erforderlich wird, um die Gegenwart dieser Elektricitäten zu offenbaren. Wir werden Gelegenheit haben, hierauf in einer folgenden Abhandlung zurück zu kommen. Jetzt ist blos von Elektricitäten die Rede, die sich mit Hülfe eines Condensators ansammeln lassen.

Nachdem nun der elektrische Zustand ausgemittelt ist, den eine saure oder alkalinische Auflösung bei Berührung mit einem Metall annimmt, bietet sich zunächst die Untersuchung dar, was erfolgt, wenn diese nämliche Auflösung zwischen zwei verschiedene Metalle gebracht wird. Hierüber mufs man nothwendig im Reinen seyn, um sich gehörige Rechenschaft von dem Einflufse der Flüssigkeiten in der Voltaischen Säule geben und beurtheilen zu können, ob er wirklich blofs als leitender Körper die elektromotorischen Wirkungen der Metalle fortpflanzt.

Man nehme wiederum das schon vorhin ange-

wandte Kupferschälchen, setze es auf die obere Platte des Condensators, fülle es mit einer, stark mit Wasser verdünnten, Auflösung von Alkali oder Schwefelsäure an, berühre diese mit einem Zinkblech, sorgfältig ein Antreffen desselben in das Kupferschälchen vermeidend, und bringe den Finger an die untere Platte. Zwanzig Secunden darauf hebe man die obere Platte ab: das Goldblatt wird sich zum positiven Pole hinbegeben, zum Zeichen, dafs das Kupferschälchen positiv elektrisch geworden ist.

Man wiederhole nun den Versuch auch auf die umgekehrte Weise: setze auf die obere Platte ein Zinkschälchen, welches man mit einer von beiden Auflösungen angefüllt hat; berühre die untere Platte mit einem Zinkblech, um die elektromotorischen Wirkungen zwischen diesem Metall und dem Kupfer aufzuheben, und tauche in die Flüssigkeit ein, zwischen den Fingern gehaltenes, Kupferblech. Hebt man darauf die obere Platte ab, so sieht man das Goldblatt sich nach dem negativen Pole hinbegeben, zum Beweise, dafs das Zinkschälchen negativ elektrisch geworden. Es erhellt aus diesen beiden Versuchen, dafs, wenn Kupfer und Zink durch eine saure oder alkalinische Auflösung geschieden sind, Zink negativ und Kupfer positiv elektrisch wird, umgekehrt also, als wenn beide sich in unmittelbarer Berührung befänden.

Wir haben eine große Menge Versuche über die elektromotorischen Wirkungen der Flüssigkeiten bei ihrer Berührung mit den Metallen, so wie über die, welche bei Zwischeneinbringung von

irgend

irgend einer Flüssigkeit zwischen zwei verschiedenen Metallen eintreten, angestellt. Wir führen die Resultate, zu denen wir gelangt sind, hier noch nicht an, da sie späterhin Platz in einer Arbeit finden sollen, die wir zur Aufklärung der Frage unternommen haben, welche Rolle die Flüssigkeiten in der Voltaischen Säule spielen. Indeſs haben wir es nicht verschieben wollen, der Akademie einige der Untersuchungen mitzutheilen, welche zur Lösung einer für die Theorie der Säule wichtigen Frage führen können.

Wir haben unsere Untersuchungen auch darauf ausgedehnt, was bei Berührung eines Metalls mit einer Salzauflösung vorgeht.

Wir nahmen zu diesem Zweck Kupfer und eine Auflösung von Kochsalz, wo wir denn fanden, daſs Kupfer sich der negativen und die Kochsalzauflösung der positiven Elektricität bemächtigt; ein Resultat, in welchem wir den Grund finden können, warum eine Kupferplatte, wenn sie in Berührung mit Zinn oder Zink ist, weniger vom Meerwasser angegriffen wird, als wenn sie sich von dem elektropositiven Metall getrennt findet, wie Davy vor Kurzem entdeckt hat. Es läſst sich nämlich auf keine Weise in Abrede stellen, daſs zwei Substanzen im Augenblick ihrer chemischen Vereinigung sich in entgegengesetzt elektrischen Zuständen befinden, und daſs gewisse Beziehungen, welcher Art sie auch seyn mögen, zwischen diesen elektrischen Zuständen und den chemischen Verwandtschaften Statt finden. Vermag man diese elektrisben Zustände zu verändern, so unterliegt es fast keinem Zweifel, daſs

man dadurch zugleich das Spiel der Verwandtschaften modificiren wird. Nun fanden wir so eben, dafs eine Kupferplatte bei ihrer Berührung mit einer Seesalzauflösung negativ elektrisch ward; mithin wird sich, wenn man diese nämliche Platte zugleich mit einem elektropositiven Metall berührt, das Kupfer zwischen zwei Körpern befinden, welche ihm die nämliche Art von Elektricität zu ertheilen streben, eine Bedingung, welche, wie bekannt, dahin wirken mufs, die elektromotorische Wirkung des Kupfers auf die Seesalzauflösung zu nichte zu machen. *) Die elektrochemische Theorie läfst hierin eine, zur Schwächung des chemischen Einflusses der Seesalzauflösung auf das Kupfer, wirksame Anordnung erkennen.

Wir beschliefsen diese Abhandlung mit Beschreibung eines Verfahrens, wie sich mittelst der

*) Dafs diese Ansicht nicht ganz richtig sey, geht schon aus der S. 76. gemachten Note hervor. Es müfste dann dasselbe gelten, wenn Zink oder Zinn nicht zugleich mit der Flüssigkeit in Berührung wäre, und umgekehrt müfste auch Zink, das mit starker Schwefelsäure in Contact positiv elektrisch wird (nach S. 77.), zugleich mit Kupfer in Contact gebracht, weniger angegriffen werden. Gerade das Gegentheil wird der Fall seyn. — Dafs aber negativ elektrisirte unedle Metalle sogar ganz unoxydirt bleiben können in Säuren, ist seit der Construction der Voltäischen Säule jedem aus den Erscheinungen an den Polardrähten der Voltaischen Säule bekannt. Davy also brauchte diese Entdeckung nicht erst zu machen. Darauf aber kommt es bei jenen Versuchen an, dafs wenig positives Metall eine grofse Fläche des negativen Metalls in Action zu setzen vermag (aber nicht umgekehrt); und diefs war weder nach Volta's Theorie noch einer andern zu erwarten, und wurde erst durch meine galvanischen Combinationen dargethan. (S. B. XI. S. 464. u. 490. dies. Jahrb. d. Ch. u. Ph.) d. H.

Elektricität die Veränderungen erkennen lassen, welche gewisse Auflösungen durch Zutritt der atmosphärischen Luft erfahren.

Gesetzt, man habe Eisen in Salpetersäure aufgelöst, und die Flüssigkeit filtrirt. Man tauche nun zwei Platinableche hinein, deren jedes mit einem Ende des Galvanometer-Drahtes in Verbindung steht, lasse eines derselben in der Auflösung, ziehe das andere zurück und tauche es abermals ein: es wird ein elektrischer Strom erregt werden, der von dem zuletzt eingetauchten Bleche zum andern geht; d. h. mit andern Worten, letzteres wird die negative Elektricität annehmen. Wäre man umgekehrt verfahren, so hätte der Strom die entgegengesetzte Richtung verfolgt. Im Allgemeinen wird die Platte, welche aus der Auflösung zurückgezogen und wieder eingetaucht wird, positiv elektrisch.

Die salpetersauren Auflösungen des Kupfers und Bleis geben ein ähnliches Resultat, zeigen aber diese Eigenschaft nicht bleibend, sondern verlieren sie allmälig, so dafs sie nach wenig Stunden aufhört, merkbar zu seyn.

Frisch zubereitete salpetersaure Zinkauflösung zeigt nichts Aehnliches.

Es war vorauszusetzen, dafs der Grund der beschriebenen Erscheinung in den Veränderungen lag, welche die atmosphärische Luft in der, das zurückgezogene Blech nässenden, Flüssigkeit bewirkte. Um die Gültigkeit dieser Vermuthung darzuthun, mufste nachgewiesen werden, dafs die nämlichen Veränderungen nicht auch in einem, mit Wasserstoffgas gefüllten, Mittel eintreten. Zu diesem

Zwecke wurde eine Glasröhre von sechs Millimetern im Durchmesser genommen und an einem ihrer Enden mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen man das, in das Platinablech ausgehende, Drahtende treten liefs. Die Röhre wurde mit Wasserstoffgas angefüllt, und in die salpetersaure Auflösung getaucht. Das Blech war so angebracht, dafs es, wenn man die Röhre etwas aus der Auflösung zurückzog, aufser Berührung mit letzterer kam. Es ergab sich bei diesem Versuche, dafs kein Strom erregt wurde, obwohl, den Zutritt der atmosphärischen Luft abgerechnet, alle Umstände noch mit den obigen übereinstimmten.

Es ist hierdurch erwiesen dafs der Zutritt der atmosphärischen Luft eine unerläfsliche Bedingung zur Hervorrufung des elektrischen Stroms ist, den man nach Eintauchen der Platinableche in verschiedene frisch zubereitete salpetersaure Auflösungen beobachtet. Welches aber ist die Modification, die so augenblicklich in der, an der Oberfläche des aus der Auflösung zurückgezogenen, Bleches haftenden Flüssigkeit vorgeht? Bis zu einem gewissen Grade können wir hiervon Rechenschaft geben: bei der Auflösung eines Metalls in der Salpetersäure entstehen mehrere zusammengesetzte Producte. Nehmen wir z. B. das Eisen: es bildet sich zweites Stickstoffoxyd und kurz darauf salpetrige Säure, salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Eisenoxyd (de proto-nitrate et de deuto-nitrate) allmälig geht das zweite Stickstoffoxyd in den Zustand der salpetrigen Säure, das Oxydulsalz in Oxydsalz über, und nach Verlauf einer gewissen Zeit ist blos noch sal-

petersaures Eisenoxyd in der Flüssigkeit vorhanden. Diesen Erörterungen zufolge wird, wenn man aus der Auflösung eines der Platinableche zurückzieht, die daran haften bleibende Schicht Flüssigkeit, vermöge der geringen Dicke, die sie besitzt, auf der Stelle von Seiten der Luft die Veränderung erfahren, die in der Masse der Auflösung nur erst nach einem Zeitraume von wenig Stunden vollständig eintreten kann; so daſs man beim Wiedereintauchen des Bleches zwei Flüssigkeiten miteinander in Berührung bringt, welche nicht genau die nämlichen Bestandtheile haben; wo denn nichts der Entstehung eines Stroms im Wege steht.

Wenn wir auf der andern Seite finden, daſs die Eintauchung der Platinableche in salpetersaure Zinkauflösung keinen Strom hervorzurufen vermag, obwohl dieselbe zweites Stickstoffoxyd und Salpetergas (gas nitreux) enthält, so ist der Grund davon wahrscheinlich darin zu suchen, daſs, da das Zink nur eine einzige Oxydationsstufe hat, sein salpetersaures Salz an der Luft keine Veränderung erfahren kann. *)

*) Uebrigens ist es den Lesern bekannt, daſs wenn man Zinkstreifen in Salmiakauflösung taucht, darauf den einen Streifen wieder herauszieht und ein wenig abtrocknen läſst an der Luft, derselbe bei neuer Eintauchung negativ elektrisch gegen den andern sich verhält. Gerade darauf gründet sich die polarische Umkehrung gewisser elektrischer Combinationen, womit ich zuerst im Jahr 1817 die Münchner Akademie bekannt machte und wovon auch B. 3. S. 16. u. 17. d. Jahrb. d. Ch. u. Phys. die Rede ist. Eine sich gleichfalls hier (namentlich an den Versuch, wo der Platinastreif nicht mit atmosphärischer Luft sondern mit Hydrogen in Berührung kam) anreihende Erfahrung wollen wir sogleich folgen lassen.
d. H.

II.

Ueber das Glühen der Drähte durch Contactelektricität, im Verhältnisse zu ihrer elektromagnetischen Kraft;

vom

Dr. Hare. *)

Es ist bekannt, daſs ein galvanisches Plattenpaar, welches beim Eintauchen in eine Säure einen mit der Zink-und Kupferfläche zusammenhängenden Draht sehr stark glühend macht, aufhört dieſs zu thun, wenn die Säure einige Augenblicke gewirkt hat, und daſs dieses Entglühen durch denselben Apparat nicht wieder hervorzubringen, bevor er eine Zeit lang aus der erregenden Flüssigkeit entfernt wurde.

Ich habe mich überzeugt, daſs diese Wiedererlangung der glühend machenden Kraft nicht stattfindet, wenn nach der Entfernung aus der Säure das Plattenpaar umgeben ist von Hydrogengas, von Salpetergas, oder von kohlensaurem Gas. Umgeben von Chlorin oder Oxygengas erlangen die Metallflächen ihre glühendmachende Kraft ohngefähr in derselben Zeit, als wenn sie der gemeinen Luft ausgesetzt sind.

Die Magnetnadel aber wird auch stärker von dem elektrischen Strom ergriffen, wenn die Platten zuvor geruht haben, sey es in der Luft oder in irgend einem andern so eben erwähnten Gase **)

*) S. American Journ. of Science cond. by Silliman; May 1824. S. 146.

**) Da die Magnetnadel schon durch schwache elektrische Ströme afficirt wird, so sind besonders feine Vorrichtungen

III.

Bemerkungen über die Thermoelektricität der Mineralien;

vom

Dr. Brewster. *)

Die glänzenden Entdeckungen Oersteds, hinsichtlich auf die magnetischen Wirkungen der Elektricität, und die höchst wichtigen Seebeck's,

---

tungen nöthig, um vermittelst einiger hierbei unentbehrlicher Rechnungen, die Hr. Dr. Kaemtz B. VIII. S. 100—111 entwickelt hat, die relative Stärke des Magnetismus vergleichen zu können. — Wo es auf Vergleichung gröfserer Differenzen ankommt ist es bequemer sich eines elektrischen Drehapparats zu bedienen, den wir bald Gelegenheitn ehmen werden zu beschreiben, und die Umläufe, z. B. innerhalb 15—30 Secunden, oder einer Minute, zu vergleichen. — Bei genaueren Untersuchungen möchten sich allerdings auch in magnetischer Beziehung Differenzen zeigen wenn die Plattenpaare in oxydirenden oder nicht oxydirenden Gasarten geruht haben. Es scheint bei dieser Gattung von Versuchen (nicht so bei den vorhergehenden Becquerel's, welche dieser schon richtig erklärt hat) der Erfolg vorzüglich auf der Auflösung des an der negativen Metallfläche reducirten positiven Metalls zu beruhen. — Daher habe ich das unter sonst geeigneten Umständen auch im Salmiakwasser zu bewirkende Glühen länger fortdauern sehen, als in sauren Flüssigkeiten, so wie eben darum auch Salmiakwasser sich am meisten zu anhaltenden elektromagnetischen Versuchen eignet, indem dabei das freiwerdende und auf das Kupfer wirkende Ammoniak von günstigem Einfluſs ist.

d. H.

*) So eben erhalte ich von dem Herrn Verfasser dieser höchst wichtigen Abhandlung das von ihm herausgegebene neue Journal: The Edingb. Journal of Science conducted by David Brewster, welches nicht mit dem Edingb. philos. Journal zu verwechseln ist, dessen

hinsichtlich der Thermoelektricität gewisser Metalle, geben einen groſsen Grad von Interesse dem verwandten Gegenstande der Thermoelektricität der Mineralien. Indeſs, so viel ich weiſs, hat dieser Umstand nicht auf diese letzte Classe von Phänomenen die Aufmerksamkeit derselben bedeutender Naturforscher gelenkt, welche die erste Classe derselben mit so vielem Glücke verfolgten und ich kenne niemanden, der weitere Beobachtungen über die Entstehung der Elektricität durch Hitze gemacht hätte, auſser denen, welche von Hauy publicirt wurden *)

sen Herausgabe nun wohl allein Jameson zu besorgen scheint. Von jenem Edingb. Journ. of Science erschien im Jul. Nr. 1. und im Octob. Nr. 2. (ohngefähr 14 Bog. starke Hefte.) In letzterem befindet sich diese Abhandlung S. 208., woraus übrigens schon in den Annales of philos. Dec. 1824. S. 469. ein kleiner Auszug mitgetheilt wurde. Statt des Ausdruckes Pyroelectricität (Feuerelektricität) dessen sich Brewster bedient, schrieb ich sonst gewöhnlich Krystallelektricität, weil diese Art der Elektricität in entschiedener Abhängigkeit steht von der krystallinischen Bildung. Indeſs auch ein Ausdruck, welcher die Bedingung des Hervortretens dieser mit Krystallisation zusammenhängenden Elektricität bezeichnet, ist zweckmäſsig. Nur ist dazu nicht sowohl Feuer als Wärme nöthig, und zwar oft ein sehr schwacher Grad der Wärme. Daher ist der Ausdruck Thermoelektricität richtiger und besonders im Verhältnisse zu dem schon geltend gewordenen Ausdrucke Thermomagnetismus bezeichnender, indem gewiſs dieselbe bei Nichtleitern hervortretende Thermoelektricität es ist, welche auch die Phänomene der thermoelektrischen (und thermomagnetischen) Metalle begründet, wovon schon B. X. S. 318. u. 320. die Rede war. d. H.

*) Als der Herausgeber des philosophical Magaz eine getreue und gut geschriebene Uebersetzung meiner Abhandlung veranstaltete über Döbereiners neues Feuer-

Der Name des Naturforschers, welcher zuerst beobachtete, dafs der Turmalin durch blofse Hitze elektrisch wird, ist in Vergessenheit gerathen; aber es wird kaum ein Zweifel seyn, dafs Lemery *) der erste Schriftsteller ist **), der diesen Umstand erwähnt.

Aepinus in Petersburg war der erste, welcher mit Eifer und Erfolg die Erscheinungen des Turmalins studierte. Die Versuche dieses scharfsinnigen Naturforschers wurden publicirt in den Abhandlungen der Berliner Akademie für das Jahr 1756 unter dem Titel: de quibusdam experimentis electricis notabilioribus. Die Prüfung dieses Gegenstandes wurde fortgesetzt von Benjamin Wilson, Dr. Priestley und Canton, welcher dieselbe Eigenschaft im brasilianischen Topas entdeckte; es war aber dem Abbé Hauy vorbehalten, mit der ihm eigenthümlichen

---

Feuerprincip (B. IX. S. 211—280.), worin ich diese neuen Erscheinungen auf krystallelektrische Principien zurückführe, so versprach er, auch den Anhang dazu: „Ueber allgemeine Körperanziehung mit Hinsicht auf die Theorie der Krystallelektricität als allgemeinen Naturprincips" bald übersetzt mitzutheilen. Wäre diefs schon geschehen, so würde Brewster, aufser Hauy's Versuchen, noch mehrere hieher gehörige, aber nur unrichtig bisher aufgefafste, darin angeführt gefunden haben. d. H.

*) Memoir. de l'Acad. Par. 1719. Br.

**) Diefs ist nicht richtig. Schon in einem Buche das zu Chemnitz und Leipzig 1707 herauskam, überschrieben: „Curiöse Speculationen bey schlaflosen Nächten, von einem Liebhaber" wurden die Eigenschaften des Turmalins beschrieben, mit der Erwähnung, dafs im Jahr 1703 ein Holländer diesen aus Zeylon kommenden Stein von Ostindien mitbrachte. d. H.

Scharfsinnigkeit und Geduld die Erscheinungen am Turmalin zu entwickeln und mehrere neue Mineralien der kurzen Liste der thermoelektrischen beizufügen, auch mehrere interessante Verhältnisse zu entdecken, welche denen, die vor ihm solche Untersuchungen anstellten, entgangen waren. Folgendes ist die Liste der thermoelektrischen Mineralien, wie sie Hauy *) aufstellte, nebst den Namen derer, welche zuerst ihre thermoelektrischen Eigenschaften erkannten:

Turmalin Lemery **)	Mesotyp	Hauy
Topas Canton	Prehnit	
Axinit Brard	Zinkoxyd	
Boracit Hauy	Sphen (Titanit)	

Die vorzüglichsten Phänomene der Thermoelektricität, wie sie in diesen Mineralien Hauy und frühere Beobachter beschrieben, sind folgende:

1) Wenn ein prismatischer Krystall des Turmalins steigender Hitze ausgesetzt wird, so wird das eine seiner Enden die Glas-, das andere die

*) S. Hauy's Abhandl. über die Elektricität der Mineralkörper B. 25. der älteren Reihe d. J. S. 135—173. d. H.

**) Dieser hat nicht die thermoelektrische Eigenschaft des Turmalins zuerst erkannt, sondern er zeigte den von Holländern aus Brasilien mitgebrachten und ihnen schon durch seine Eigenschaft, heiſse Torfasche anzuziehen und abzustoſsen bekannten (daher auch Aschentrecker von ihnen genannten) Stein der Akademie in Paris vor, erkannte aber seine elektrische Natur ganz und gar nicht, sondern schrieb ihm Magnetismus zu, nannte ihn auch Zeylonischen Magnet. — Billiger wohl würde hier der Name Aepinus stehn, da dieser zuerst die elektrischen Eigenschaften des Turmalins studierte. d. H.

Harz-Elektricität zeigen, wie leicht durch seine Wirkung auf eine elektrisirte Nadel und durch seine Kraft leichte Körper anzuziehen und zurückzustoſsen dargethan werden kann.

2) Bei einem gewissen Grad der Hitze wird der Turmalin keine weiteren Zeichen der Elektricität geben, aber bei dem Abkühlen wird er wieder elektrisch werden; und wenn seine Temperatur bis zum natürlichen Eispunkte sinkt, so verschwindet seine Elektricität aufs Neue; bei Anwendung aber eines gröſsern Kältegrades erscheint sie wieder mit entgegengesetzten Charakteren, indem das Ende des Turmalins, welches zuvor Harzelektricität zeigte, nun Glaselektricität zeigt. *)

3) In den meisten der Krystalle, welche elektrisch werden durch Erhitzung, gleicht die Vertheilung der Elektricität der Vertheilung des Magnetis-

---

*) Diese merkwürdige Thatsache, welche Haüy vor einigen Iahren als neu ankündigte, scheint schon Canton entdeckt zu haben. S. Edinburgh. Encyclopädie Artic. Elektricity B. VIII. S. 458.

Brewster.

Hauy hat diese polarischen Umkehrungen durch Kälte zuerst am Galmey im Winter 1819. beobachtet; s. die dritte Ausgabe seiner Physik B. 1. §. 752. S. 503. Am Turmalin sagt er a. a. O. habe er schon bey 10° R. die umgekehrte Elektricität von der beobachtet, die er nachher bei 30 — 80° zeigt. — Dagegen vermisse ich in dieser neuesten Ausgabe die Stelle, welche in der ersten von 1806. B. 1. S. 442 stand: „Nous avons fait tomber les foyers de deux lentilles sur les extremites d'une tourmaline et nous avons observé, que chaque pôle après avoir acquis son électricité ordinaire, cessait ensuit d'agir et enfin passait à l'état opposé; ensorte que l'attraction, après être devenue zéro faisoit place à la repulsion ou reciproquement."

d. H.

mus in einem magnetisirten Stahlstabe. Die Stärke der Thermoelektricität ist ein Maximum an den zwei Polen oder Enden des Krystalls und vermindert sich nach und nach von diesen Punkten bis zu dem mittleren oder neutralen Punkt, der gleich weit von beiden absteht, wo sie verschwindet.

4) Im Boracit ist die Thermoelektricität auf eine andere Art vertheilt. Die primitive Form dieses Minerals ist der Würfel und jede von den vier, die körperlichen Winkel verbindenden, Axen hat an den entgegengesetzten Enden einen positiven und einen negativen Pol. Wird der Krystall um irgend eine seiner Axen gedreht: so werden die positiven und negativen Pole der andern Axen wechselsweise einander folgen. Das Maximum der elektrischen Kraft ist sehr nah an dem Ende jeder Axe; und die Stärke vermindert sich rasch rückwärts von diesen Punkten.

5) Hauy beobachtete, daſs der elektrische Galmey schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre elektrisch wird; auch die Umkehrung der Pole zeigt, welche er bei dem Turmaline fand.

6) Bei dem Studium der thermoelektrischen Erscheinungen bemerkte Hauy die merkwürdige Thatsache, daſs während in der groſsen Masse von Krystallen die correspondirenden Enden sich in Zahl und Anordnung ihrer Flächen ähnlich sind, in den thermoelektrischen Krystallen eine Abweichung von dieser Symmetrie stattfindet. Im Turmalin z. B. hat die Glaselektricität ihren Sitz in dem Gipfel mit sechs Flächen und die Harzelektricität im entgegengesetzten Gipfel mit drey Flächen. Daher

nimmt Hauy an, daſs die zwey elektrischen Flüssigkeiten auf die Gesetze der Krystallisation entgegengesetzten Einfluſs ausüben, welcher sich ausdrückt in den krystallinischen Formen.

Nach diesem kurzen und allgemeinen Ueberblicke der Arbeiten Hauy's und anderer über diesen merkwürdigen Zweig der Physik, will ich nun einen Bericht geben von dem Versuche, welchen ich schon vor mehreren Jahren über denselben Gegenstand anstellte, und von den Resultaten, zu denen ich gelangt bin. Diese Versuche wurden angestellt in den Jahren 1817 u. 1818, aber die Publication derselben wurde verschoben in der Hoffnung, daſs ich Muſse finden würde, sie auszudehnen auf groſse und schön gebildete Krystalle mehrerer Körper des Mineralreichs. Da ich aber keine Aussicht habe, diese Arbeit zu vollenden: so überlasse ich sie den Händen derer, welche mehr Muſse haben und möchte sie als eine reiche Quelle von Entdeckungen irgend einem jungen thätigen Naturforscher empfehlen, welcher Zutritt hat zu einem guten Mineraliencabinet.

1. Ueber die Existenz der Thermoelektricität in mehreren Mineralien.

Um die Existenz der Thermoelektricität in Mineralien, worin ihre Stärke nur gering ist, zu bestimmen, wandte ich die dünne innere Membrane von Arundo Phragmites an, welche mit einem scharfen Instrument in die kleinsten Stücke geschnitten wurde. Diese kleinen Stücke wurden gut getrocknet und die Thermoelektricität eines Minerals wurde durch die Kraft desselben bestimmt, nach

der Erwärmung eines oder mehrere dieser leichten Körperchen zu erheben. Ich gebrauchte auch eine zarte Nadel von Messing, welche auf einem höchst fein polirten Granat oscillirte und durch einen sehr schwachen Grad der Elektricität bewegt wurde.

Auf diesem Wege bestimmte ich die Thermoelektricität folgender Mineralien:

Scolecit. *)	Diamant.
Mesolit. *)	Auripigment (yellow Orpiment.)
Grönländischer Mesotyp.	Analcim.
Kalkspath.	Amethyst.
Gelber Beryll.	Quarz aus der Dauphiné.
Schwerspath.	Idokras.
Schwefelsaurer Strontian.	Honigstein. (?)
Kohlensaures Blei.	Schwefel, prismatischer. (sulphur native.)
Diopsid.	Granat.
Rother u. blauer Flufsspath.	Dichroit.

Bei den Versuchen über die Elektricität des Turmalins fand ich, dafs sie auf eine sehr befriedigende Weise vermittelst eines dünnen aus irgend einem Theile des Prismas genommenen Splitters dargethan werden kann. Der Versuch gelingt am besten mit einem perpendicular auf die Axe des Prisma abgesprengten Streifen. Wird ein solches Stükchen auf eine Glasplatte gelegt und das Glas bis zur Temperatur des kochenden Wassers erhitzt: so wird dasselbe so fest anhangen an dem Glas, dafs selbst,

*) Es ist wahrscheinlich, dafs Hauy's Mesotyp eines von diesen beiden Mineralien ist. Br.

wenn das Glas umgekehrt wird, die Turmalinstückchen sechs, oder acht Stunden daran hängen bleiben. Auf diese Weise sind Stückchen von beträchtlicher Breite und Dicke fähig ihr eigenes Gewicht zu tragen.

Ueber die Existenz der Thermoelektricität in künstlichen Krystallen.

Es geht aus keiner Stelle in Hauy's Schriften hervor, dafs er die Existenz der Thermoelektricität in den aus wässeriger Auflösung *) entstandenen Krystallen vermuthet habe. Indem ich mit einigen derselben Versuche anstellte, so war ich überrascht zu finden, dafs sie dieselbe Eigenschaft zum Theil im beträchtlichen Grade zeigen. Folgendes ist das Verzeichnifs der Krystalle, worin ich sie entdeckte:

Weinsteinsaures Kali und Natron (Seignettesalz).
Weinsteinsäure.
Kleesaures Ammonium.
Chlorinsaures Kali (oxymuriate of potash.)

*) Ein im Feuer gebildetes thermoelektrisches Kunstproduct besafs jedoch Hauy in seinem Kabinette, was der jüngere Saussüre erhalten hatte bei Zersetzung des Gypses durch concrete Phosphorsäure im heftigsten Schmelzfeuer. Freilich zeigte dasselbe kein krystallinisches Ansehn; aber eben daraus geht hervor, dafs Krystallelektricität noch vorhanden seyn kann, wo niemand mehr, weder in der äufsern Form noch durch den Bruch ein geometrisch zu bestimmendes krystallinisches Gefüge nachzuweisen im Stande ist. Durch Zerstofsung, oder unordentliche Zusammenhäufung verlieren Krystalle ihr Ansehn, aber nicht ihre Natur — Es war von dieser zusammengebackenen thermoelektrischen Masse schon in der älteren Reihe dieses Journals B. 25. S. 172 die Rede. d. H.

Schwefelsaure Magnesia mit Natron.
Schwefelsaures Ammoniak.
Eisenvitriol.
Schwefelsaure Magnesia.
Blausaures Kali.
Zucker.
Essigsaures Bley.
Kohlensaures Kali.
Citronsäure.
Quecksilbersublimat.

Unter diesen Krystallen sind weinsteinsaures Kali und Natron, so wie Weinsteinsäure, in einem sehr beträchtlichen Grad elektrisch; aber die Wirkung mehrerer von den andern Salzen ist vergleichungsweise schwach.

Ueber Thermoelektricität des Turmalinpulvers.

Unter den merkwürdigen Eigenschaften künstlicher Magnete ist keine beachtungswerther, als die, welche er zeigt bei der Abschlagung eines Stücks von einem seiner Enden. Wird das Stück z.B. vom Nordpole des Magnets genommen, so ist es selbst ein regelmäſsiger Magnet mit Nord- und Südpolarität. Ganz dieselbe Eigenschaft entdeckte Canton bei dem Turmalin, indem er fand, daſs wenn derselbe, im durch Hitze erregten elektrischen Zustand, in zwei Theile gebrochen wird, jedes Bruchstück zwei entgegengesetzte Pole hat. Coulomb erklärte sinnreich jene magnetische Erscheinung, indem er annahm, jeder Theil des Magnets sey selbst ein Magnet

net mit entgegengesetzten Polen; und Hauy wandte dieselbe Erklärung auf die ähnlichen Phänomene bei dem Turmalin an.

Wenn wir nun versuchen, den Magnet in kleine Theilchen durch irgend eine mechanische Operation zu verwandeln, wie z. B. durch Feilen, Zerstoßen u. s. w.; so zeigen sich die Stahltheilchen alsobald beraubt ihrer magnetischen Eigenschaften, indem ihre anziehende Kraft zerstört ist durch Schwingungen oder Erschütterungen, welche mit dem Processe der Verkleinerung nothwendig verbunden *); und die Analogie könnte uns verleiten, dasselbe bei dem Turmalin zu vermuthen.

Um über diesen Punkt zu entscheiden pulverte ich ein Stück eines großen undurchsichtigen Turmalins in einem stählernen Mörser, bis ich dasselbe in den feinsten Staub verwandelt hatte. Ich brachte dann das Pulver auf eine Glasplatte, von welcher es herabglitt bei Neigung des Glases gleich andern harten Pulvern, ohne dafs ein Zeichen der Cohäsion mit dem Glase oder der Theilchen unter sich zu erkennen war. Würde aber das Glas zur geeigneten Temperatur erwärmt, so hing das Pulver an dem

*) Der Stahl, oder der Magneteisenstein verliert also blos den vorhandenen Magnetismus durch Pulverisirung, nicht die Fähigkeit wieder magnetisch zu werden, gerade so, wie der Turmalin unter ähnlichen Bedingungen die vorhandene Elektricität verlieren kann, nicht aber die Fähigkeit wieder elektrisch zu werden. — Dafs auch das feinste Stahlpulver magnetisirt werden könne, ist bekannt, eben so wie dieser Analogie gemäfs zu erwarten war, dafs auch das feinste Turmalinpulver elektrisch werden könne unter den dazu geeigneten Bedingungen.

d. H.

Glas, und wenn man darin herumrührte, mit irgend einer trocknen Substanz, so häufte es sich in Massen und hing fest an dem Körper, womit es gerührt wurde. Diese Zähigkeit, so zu sagen, oder Neigung zusammenhängende Massen zu bilden, minderte sich mit der Wärme und bei der gemeinen atmosphärischen Temperatur trat wieder der ursprüngliche Mangel an Cohärenz ein.

Daraus folgt, dafs der Turmalin seine Thermoelektricität auch im Zustande des feinsten Staubes behält und dafs dieser Staub erwärmt ein an Körper jeder Art sich anhängendes Pulver ist.

Eine, dieser eigenthümlichen Unterbrechung der Analogie *) zwischen thermoelektrischen und magnetischen Kräften, ganz genau entsprechende Erscheinung zeigt sich in der Vertheilung der Kraft doppelter Strahlenbrechung in regelmäfsig krystallisirten Körpern und in schnell nach der Rothglühhitze abgekühlten Glasplatten. Wenn ein Kalkspathkrystall zerbrochen wird in tausend Stücke, so zeigt das kleinste Bruchstück nur im kleineren Maasstabe dieselbe doppelte Strahlenbrechung, wie der gröfste Rhombus dieses Minerals, während eine Glasplatte, welche ihre, doppelt das Licht brechende, Structur durch rasche Abkühlung erhalten hat, sich genau wie ein magnetischer Stahlstab verhält. Irgend ein beträchtliches Stück Glas, obgleich abgeschnitten von dem positiven Theil [cut from the positive **)

*) In der unmittelbar vorhergehenden Note gab ich die Gründe an, weswegen mir die Analogie nicht unterbrochen scheint. d. H.

**) Ein Ausdruck, welcher bei der doppelten Strahlenbrechung und den Erscheinungen geglühter Gläser bis jetzt

nur

part] zeigt, nachdem es abgetrennt von der Glasplatte, sowohl die positive als negative Structur; wird es aber in sehr kleine Stücke gebrochen, oder gepulvert, so haben die Bruchstücke ihre das Licht verdoppelnde Structur verloren; — d. h. eine Anzahl kleiner Bruchstücke, nach der Trennung zusammengesetzt, hat nicht dieselbe brechende Kraft, als da sie zusammenhangend einen Theil der Platte ausmachte, indem der Verlust der doppelt brechenden Kraft *) immer steigt mit der Kleinheit der Theilung.

---

nur uneigentlich gebraucht werden kann. — Es wird den Lesern angenehm seyn, die Thatsache, welche Brewster meint, nach Goethes Darstellung zu lesen: „Man schneide eine viereckte (entoptische Figuren gebende) Platte mitten durch und bringe den parallelepipedischen Theil zwischen die Spiegel, so werden abermals vier Punkte in den Ecken erscheinen, zwei und zwei weit von einander getrennt und, von den langen Seiten herein, der helle oder dunkle Raum viel breiter als von den schmalen. Schneidet man eine viereckte Tafel in der Diagonale durch, so erscheint eine Figur derjenigen ähnlich, die sich fand, wenn man Dreiecke glühte. — Suchten wir uns nun vorhin mit einer mechanischen Vorstellungsart durchzuhelfen, so werden wir schon wieder in eine höhere, in die allgemeine Region der ewig lebenden Natur gewiesen; wir erinnern uns dafs das kleinste Stück eines zerschlagenen magnetischen Eisensteins eben so gut zwei Pole zeigt, als das Ganze." (Zur Naturwissenschaft von Goethe. B. I. Stuttg. u. Tüb. 1817. S. 164.)
d. H.

*) Durch die Abnahme der Farben stellt sich nämlich die die von Brewster bezeichnete Erscheinung dar. Wird z. B. von einem geglühten Glasstreifen, der die lebhaftesten Farben durch Lichtpolarisation zeigt, auch nur ein kleines Stück abgebrochen, so hat das übrig bleibende

Diese überraschende Analogie zwischen den Wirkungen der elektrischen und der lichtbrechenden Kräfte erhält ein neues Interesse durch die bekannten Verhältnisse zwischen den Wirkungen der Elektricität und des Magnetismus und verdient in aller Tiefe verfolgt zu werden. In einer Abhandlung, welche bald in diesem Journal erscheinen soll, werde ich Gelegenheit haben, mehrere versteckte Analogien hervorzuheben zwischen den Phänomenen des Magnetismus und der doppelten Strahlenbrechung, welche dazu beitragen mögen Licht über die physikalischen Principien zu verbreiten, woraus so viele Vergleichpunkte sich ergaben unter den Erscheinungen in diesen drei Wissenschaften.

4. Ueber die Thermoelektricität des Pulvers vom Scolecit und Mesolit, wenn sie ihres Krystallisationswasser beraubt wurden.

Da das Turmalinpulver, womit die vorhin erwähnten Versuche gemacht wurden, keine chemische Veränderung durch Zerreibung erfuhr: so war ich begierig zu untersuchen, ob die Thermo-

---

de grössere Stück einen Verlust an der Lebhaftigkeit seiner Farben erlitten, vielleicht eine seiner Farben ganz verloren. Bekanntlich hängt diese Farbenbildung von Sprödigkeit der Gläser ab und ist daher selbst durch starke Zusammendrückung hervorzubringen. Die durch das Wort Sprödigkeit oben bezeichnete gegenseitige Spannung der Theile wird offenbar vermindert und zuletzt ganz aufgehoben durch Abbrechung einzelner Theile von der Masse. — Interessant ist es indess, wie Brewster es thut, diese Art der Spannung der elektrischen, oder, wie schon Goethe that, der mit jener elektrischen verwandten magnetischen zu vergleichen. d. H.

elektricität der Mineralien noch fortdauert, wenn das Mineral einen seiner Bestandtheile verliert. Aus diesem Grunde verwandelte ich mehrere Krystalle von Scolecit und Mesolit durch Erhitzung in ein weisses Pulver, indem ich sie ihres Krystallisationswassers beraubte, welches nun in den einzelnen Mineralarten als ein wesentlicher Bestandtheil in Betrachtung kommt. Wenn das Pulver auf einer Glasplatte erhitzt wurde, so hing es gleich dem Turmalinpulver an und wenn es mit irgend etwas herumgerührt wurde, so ballte es sich zusammen wie eben gefallener Schnee und hing sich an den Körper, womit es bewegt wurde.

Diese Thatsache ist sehr belehrend und konnte kaum vorher vermuthet werden. Da die Menge des Krystallisationswassers eine wesentliche Verschiedenheit mehrerer Mineralien begründet: so konnte dieses thermoelektrische Pulver weder als Scolocit noch als Mesolit betrachtet werden, sondern blos als eine andere nicht in die Mineralogie aufgenommene Substanz. Die thermoelektrische Eigenschaft also, welche das Pulver zeigt, kann nicht als eine Eigenschaft der Mineralien angesehen werden, von welchen das Pulver einen Theil ausmacht, sondern blos als eine Eigenschaft seiner Bestandtheile. In welchem der Bestandtheile, oder in welcher Verbindung derselben, die Thermoelektricität ihren Sitz habe, ist leicht durch weitere Versuche zu bestimmen.

5. Ueber den wahrscheinlichen Einfluſs der krystallographischen Zusammensetzung auf die Vertheilung der Elektricität in Mineralien.

Ob ich gleich nicht so glücklich war Krystalle in die Hand zu bekommen, wo sie nöthig sind zur Erweiterung dieses Zweiges der Naturforschung, so giebt es doch einige Thatsachen von so groſser Wichtigkeit, daſs sie bei dieser Untersuchung angemerkt werden müssen.

Hauy hat besonders eines Topaskrystalls erwähnt *) in welchem die Thermoelektricität auf eine sehr merkwürdige Weise vertheilt war. Er beobachtete, daſs seine zwei Enden zwei negative Pole waren, während der mittlere Theil Zeichen von Glaselektricität gab. Da dieses Phänomen blos bei einem Mineral und zwar nur bei einem einzigen Exemplare dieses Minerals beobachtet wurde und etwas ihm scharf Entsprechendes in den Erscheinungen des Magnetismus und der doppelten Strahlenbrechung vorkommt: so ist es sehr wahrscheinlich daſs der Krystall, worin dasselbe beobachtet wurde, ein zusammengesetzter Krystall war, in welchem die zwei positiven Pole im Contacte sich befanden.

Obgleich der Scolecit und Mesolit zwei zusammengesetzte Mineralien sind, so lauft doch die Flächenzusammensetzung parallel der Axe des Prisma und kann also keinen Einfluſs ausüben auf die

---

*) Traite de Mineralog. 2te Ausg. Th. II. S. 154. Wir hoffen, daſs dieser Krystall im Besitze des Herzogs von Buckingham seyn wird, welcher, wie wir vernehmen, die glänzende Mineraliensammlung Hauy's gekauft hat. Br.

Vertheilung der durch Wärme erregten Elektricität. Es ist darum am Topas und einigen andern thermoelektrischen Mineralien der Einfluß der Zusammenfügung zu studieren *).

Nachschreiben des Herausgebers.

Ich reihte diese interessanten Untersuchungen von Brewster denen von Becquerel an, weil aus Vergleichung beider sich der rechte Gesichtspunkt darbieten wird, aus welchem die Gattung von Versuchen zu beurtheilen, wovon hier die Rede. Ich meine dieß besonders mit Beziehung auf S. 76. wo Davy's Versuche erwähnt sind, an welche Becquerel die seinigen anschloß. Ganz gegen seine Absicht hat nämlich Davy hier thermoelektrische Versuche angestellt, wie ich schon B. IX. S. 241. dieses Jahrbuches zeigte. Und durch diese Versuche Davy's, so wie durch die daran sich reihenden vom Professor Gmelin in Tübingen, wovon gleichfalls a. a. O. die Rede war, ist die Reihe thermoelektrischer Körper, welche Brewster hier aufführt, schon merklich erweitert. Denn wo man elektrische Umkehrung durch Temperaturerhöhung bemerkt, haben wir doch alles Recht, nach unsern

*) Ein anderes Beispiel vom wahrscheinlichen Einflusse der Structur auf die Entwickelung der Elektricität bietet der Analcim dar, wo die schwache Erregung der Elektricität durch Reibung, woraus Hauy den Namen dieses Minerals ableitete, wahrscheinlich von seiner eigenthümlichen mechanischen Structur herrührt. S. Edingb. Transact. Vol. X. S. 187. 198. Br.

Erfahrungen am Turmalin und Galmey, Thermoelektricität vorauszusetzen.

Uebrigens habe ich schon im Jahr 1806 in meinen Briefen an Ritter die Thermoelektricität als eine allgemeine Eigenschaft der Körper bezeichnet, weswegen ich eben eine durch Erwärmung bedingte Umkehrung der elektrischen Pole bei der Contactelektricitat erwartete, wie sich dieselbe neuerdings in der thermomagnetischen Kette wirklich darstellte. Denn eben auf dieser Umkehrung der elektrischen Polarität an der erwärmten Stelle beruht ja bei diesen thermomagnetischen Erscheinungen die Schliefsung der elektrischen Kette und die dadurch bedingte Entstehung des elektrischen Stroms. Und Cummings Versuche (B. X. S. 320. d. J.) sprechen geradezu für eine solche elektrische Umkehrung. Daraus erklärt sich auch die ungemeine Schnelligkeit des elektrischen Stroms in der thermomagnetischen Kette, so dafs im Verhältnisse zu solcher Schnelligkeit schon etwas längere Metalldrahte schlechte Leiter sind, weswegen der elektromagnetische Multiplicator hierbei statt verstärkend, vielmehr schwächend wirkt. Um so mehr müssen daher Halbleiter diesen ungemein raschen (obwohl intensiv schwachen) Strom aufhalten, weswegen er nicht zur Zersetzung von Flüssigkeiten dienen kann. (Vrgl. die Abhdl. von Oersted und Fourier B. XI. S. 48.)

Wenn ich aber B. V. S. 49 — 74 der ältern Reihe d. J. nicht blos die Gesetze der chemischen, sondern auch der allgemeinen Körperanziehung aus diesen krystallelektrischen ableitete, so ist der Versuch von Brewster mit dem feinen Turmalinpul-

ver, das durch Erwärmung gleichsam eine coagulirte Masse wurde, die eine Art von Zähigkeit (viscidity) zeigte, wie gemacht, wohl nicht zum Beweise (der auf weit entscheidendern Thatsachen beruht) aber zur Versinnlichung der Sache.

Um übrigens diese Gattung von Versuchen zu erweitern, wird es besonders darauf ankommen, unsern Elektrometern zu diesem Zweck eine bequemere Einrichtung zu geben. Darauf war vorzüglich mein Streben gerichtet, indem ich glaubte, dafs blos auf diesem Wege sich die Zweifel und Bedenklichkeiten gänzlich beseitigen lassen möchten, welche man so überaus zarten und feinen Versuchen, wie diese thermoelektrischen gröſstentheils sind, eben so leicht als leichtsinnig entgegensetzen kann.

Nicht blos aber auf Vervollkommnung der Elektrometer kommt es hier an, um an constant jedoch nur schwach elektrischen zarten Fäden (wie man sie am besten durch die Zambonische Säule wird erhalten können) *) die schwache Elektricität eines Krystalles, welche so leicht durch entgegengesetzte stärkere Elektricität vernichtet oder umgekehrt werden kann, auf eine entscheidende Weise darzuthun; — auch Vorrichtungen sind nöthig um dabei zugleich die Temperatur ganz in seiner Gewalt zu haben, weil diese Gattung von Elektricität so streng an bestimmte Temperatur gebunden ist.

Die Erwägung aller dieser Schwierigkeiten, durch die auch Brewster ermüdet worden zu seyn scheint, brachte mich daher auf den Gedanken, einen

*) Vergl. die Bemerkungen B. 25. S. 168. 169.



andern Weg, worauf man mit mehr Sicherheit ohne so leicht Irrthümern ausgesetzt zu seyn, einhergehen könne, aufzusuchen, um die Krystallelektricität als ein allgemeines Naturprincip durch unzweideutige Thatsachen nachzuweisen, über welche Bestrebungen die Abhandlung B. IX. S. 214 — 250. einen Ueberblick gab.

IV.

Cumming's Goldblatt-Elektrometer zu elektromagnetischem Gebrauche.

Bennet's Goldblattelektrometer richtet Cumming so ein, daſs das Goldblättchen herabhängt auf die untere metallische Platte. Er bringt nun die obere Elektrometerplatte und diese untere Platte mit den beiden Polen der Voltaischen Säule in Verbindung. Ein neben gehaltener Magnet ändert dann natürlich die Gestalt der Linie ab, in welcher das Goldblättchen herabhängt, sodaſs dieselbe nach der einen oder andern Seite gebogen erscheint, je nachdem der Nord- oder Süd-Pol angewandt wird. S. Annals of philos. Nov. 1824 S. 321 (8. Bd. der neuen Reihe.)

Medicinische Chemie.

I.

Aus einem Schreiben des Hrn. Medicinalraths Dr. Günther zu Köln, (vom 6. December 1824.) an den Herausgeber dieses Journals.

Bei dem Lesen der gehaltvollen und schönen Abhandlung im 2. H. XII. B. d. J.: „Ueber die Natur und den Ursprung unserer Sommerfieber etc.“ vom Herrn Dr. F. W. Schweigger-Seidel, wurde ich bei der Stelle S. 142, wo es heiſst: „Man muſs sich daher wundern, daſs bisher niemand sich die Mühe gegeben, diese Versuche (nämlich von Prout, die organischen Kohlenstoff-Absonderungen betreffend), zu wiederholen, zu erweitern und auf den kranken Körper anzuwenden, auſser Fyfe und Nysten“ — wieder an einen Aufsatz erinnert, den ich schon im Febr. 1816 an die physikalisch-medic. Societ. zu Erlangen sandte*), worin es unter andern heiſst: „In der neuern Abhandlung von Prout, über die Gesetze der Kohlensäurebildung bei der Respiration, ist meines

*) Ob, und in wiefern derselbe zur Kenntniſs des Publikums gekommen, habe ich nicht erfahren. G.

Erachtens sehr bemerkenswerth, dafs nach starker Körperbewegung, bei vermehrter Geschwindigkeit des Pulses, gewöhnlich die Menge derselben abnimmt. Auch lernt der praktische Arzt aus der Beobachtung, dafs dieselbe eben so nach dem Genusse geistiger Getränke und bei deprimirenden Leidenschaften abnahm, manche wichtige Regel für die Behandlung seiner Kranken. Man sieht zugleich daraus, dafs beim Mifsbrauche solcher Einflüsse, dieselben nicht nur durch directe Einwirkung auf das Nervensystem, nachtheilig werden, sondern auch, indem dadurch ein Stoff im Uebermaas zurückgehalten wird, der zur Excernirung bestimmt ist. Es würde nicht weniger interessant seyn, zu untersuchen, ob es sich mit den Gesetzen der Perspiration eben so verhalte. Auf die diefsfallsigen (nicht ganz fehlerfreien) Versuche von Abernethy, machte ich schon ehemals aufmerksam in meiner im Jahre 1801 in Marburg erschienenen: „Darstellung einiger Resultate, die aus der Anwendung der pneumatischen Chemie auf die praktische Arzneikunde hervorgehen etc., (mit einer Vorrede von Wurzer.)"

Vergleichen wir indefs die Resultate des 6. u. 7. Versuches von Prout, in Betreff der Kohlensäurebildung bei der Respiration, mit denen, welche aus den Versuchen von Lavoisier und Seguin rücksichtlich der Perspiration*) hervorgehn, so scheint bei beiden organischen Pro-

*) In den Mémoires de l'acad. des sciences de Paris. A. 1790. S. 601. etc.

cessen in dieser Hinsicht allerdings fast das nämliche Gesetz Statt zu finden, wenigstens, daſs die Menge der Kohlensäure während der Verdauung, nach einer vollkommenen Mahlzeit, bei beiden vermehrt werde.

Wenn gleich es mit der Zuverlässigkeit solcher Versuche doch immer groſse Schwierigkeiten hat, wie ich mich durch eigene Erfahrungen überzeugt habe, indem auf die belebten organischen Körper so mancherlei unvermeidliche Einflüsse wirken, welche Experimente dieser Art, rücksichtlich ihrer Causalität, höchst ungewiſs machen, so verdienen solche doch nichts desto weniger alle Berücksichtigung; nur soll der Arzt, bei seiner praktischen Anwendung davon, höchst behutsam zu Werke gehen und sich keine übereilten Schlüsse erlauben, deren ich mich in früheren Jahren in dieser Hinsicht wohl selbst schuldig gemacht, da solche Erscheinungen im Organismus, als z. B. die Anhäufung des Kohlenstoffs oder anderer zur Aussonderung bestimmten retenta, nicht sowohl als Ursache, vielmehr als Wirkung eines getrübten Lebensprozesses hervorgehen, dessen Normalisirung offenbar an höhere Bedingungen psychischer und kosmischer Einflüsse geknüpft ist, innerhalb deren Sphäre, namentlich der menschliche Mikrokosmus, seinen Cyclus mit zu durchlaufen hat, an die die Therapeutik selbst angewiesen, aber nur behutsam und mit steter Umsicht auf den Gang, den die Natur in ihren allgemeinen Lebensbewegungen selbst nimmt, einzugreifen wagen darf.

II.

Versuche über die Wirkungen des Baryts, Strontians, Chroms, Molybdäns, Wolframs, Tellurs, Titans, Osmiums, Platins, Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Nickels, Kobalts, Urans, Ceriums, Eisens und Mangans auf den thierischen Organismus; von *C. G. Gmelin.*

Aus dieser so eben erschienenen gehaltvollen Schrift, welche der Herausgeber d. J. der gütigen Mittheilung des Herrn Verfassers verdankt, wird es hier zweckmäfsig seyn, die folgenden Schlufsworte hervorzuheben, welche die Leser zugleich auch mit dem Geist dieser (in der Lauppschen Buchhandlung in Tübingen so eben erschienenen 96 Seiten starken) blos Thatsachen enthaltenden Schrift bekannt machen werden:

„Wenn man die Wirkungen der Metalle auf den thierischen Körper in der Absicht unter einander vergleicht, um Gesetze aufzufinden, nach welchen sie sich richten, d. h. um zu erfahren, ob nicht etwa Metalle, welche sich in Hinsicht ihrer Wirkungen einander ähnlich zeigen, auch in andern Beziehungen, namentlich in gewissen chemischen Verhältnissen mit einander, übereinstimmen, so bietet sich als das, wenigstens auf den ersten Anblick wichtigste chemische Verhältnifs, das elektro-chemische Verhalten derselben zuerst dar.

Wir haben deswegen die schweren Metalle in der Ordnung auf einander folgen lassen, in welcher sie ungefähr auf einander folgen müssen, wenn man

sie nach ihrem elektro-chemischen Verhalten aufstellt. *) Aber schon ein flüchtiger Blick auf die nach dieser Ordnung aufgestellten Metalle zeigt genügend, daſs in dieser Rücksicht durchaus keine Parallelen sich ziehen lassen. Wir sehen das unschädliche Wolfram neben dem Chrom, ja neben dem Arsenik stehen; das so wenig wirksame Rhodium zwischen dem Platin und dem Palladium; und den auffallensten Beweis endlich, daſs ein solcher Parallelismus nicht statt findet, liefern Baryt und Strontian, welche in Hinsicht ihrer Wirkungen so sehr verschieden, und dennoch in Absicht auf chemische Verhältnisse in jeder Beziehung einander so ähnlich sind."

„Eine andere Rücksicht, nach welcher die Metalle hinsichtlich ihrer Wirkungen mit einander ver-

*) Das elektro-chemische Verhalten der Metalle wird nach der mehr oder weniger groſsen Geneigtheit derselben bestimmt, in Verbindung mit Sauerstoff-Säuren oder Salzbasen zu bilden, so daſs ein Metall, welches vorzugsweise Säuren bildet, elektronegativ, und ein solches, welches vorzugsweise Salzbasen bildet, elektropositiv genannt wird. — Wenn man jedoch erwägt, daſs bisweilen ein und dasselbe Metall, indem es sich mit verschiedenen Sauerstoffmengen verbindet, eine starke Salzbasis und zugleich eine Säure bildet, so verliert dieses Verhältniſs vieles von seiner Bedeutung. So führt man z. B. gewöhnlich das Chrom unter den elektronegativen Metallen auf, weil es eine kräftige Säure bildet, ob es gleich mit weniger Sauerstoff eine ebenfalls kräftige Salzbasis bildet. Das Mangan wird am Ende der Reihe der elektropositiven Metalle aufgeführt, weil es eine kräftige Salzbasis bildet, wenn es gleich mit einer gröſseren Sauerstoffmenge eine Säure bildet, welche sogar das Kali vollkommen neutralisirt, und aus diesem Grunde mit dem gleichen Recht neben dem Arsenik aufgestellt zu werden verdiente, wie das Chrom u. s. f.

Gmelin.

glichen werden können, ist das Verhalten derselben zum Sauerstoff in Beziehung auf die ungleich grosse Kraft, mit welcher sie denselben gebunden halten. In dieser Hinsicht scheint in der Regel das zu gelten, dass die Metalle, welche auf einem gewissen Grad der Oxydation die ganze Menge des Sauerstoffs, welchen sie enthalten, durch eine bedeutende Kraft mit sich verbunden haben, nicht sehr giftig sind, wenn sie von dem Magen aus einwirken. Belege hiezu liefern die von dem Cerium-, Eisen-, Mangan-, Chrom-oxydul, wolframsauren Salzen u. s. f. angeführten Versuche, während die Platin-, Palladium-, Gold-, Quecksilberoxyd-Salze, ferner die chromsauren Salze stärker einwirken. Doch auch dieses ist durchaus nicht allgemein, indem z. B. die Barytsalze sehr heftig einwirken, und man von dem weissen Arsenik nicht gerade sagen kann, dass der Sauerstoff in ihm durch eine sehr schwache Kraft gebunden sey. Die Salze der edlen Metalle wirken in der Regel heftig auf den thierischen Körper ein, besonders wenn sie in das Gefässsystem injicirt werden, wie die Goldsalze, die Silbersalze, die Platinsalze, die Palladiumsalze; aber vom Magen aus scheinen sie oft blos als local corrodirende Mittel zu wirken, und durch Zerstörung des organischen Gewebes den Tod herbeizuführen. So bewirken die Palladiumsalze vom Magen aus eine Entzündung, die in Brand übergeht, und welcher das Thier erst nach längerer Zeit unterliegt; so wirkt, nach den Versuchen von Orfila, das salpetersaure Silber vom Magen aus sehr langsam, und scheint blos durch die Entzündung, wel-

sich es bewirkt, allmählig den Tod herbeizuführen, während es, in geringer Menge in das Gefäfssystem injicirt, schnell tödtet. Etwas ganz analoges findet bei den Goldsalzen statt.

Es sind mithin bei den Salzen, welche die edlen Metalle bilden, zweierlei Wirkungen wohl von einander zu unterscheiden: die corrosive und die eigentlich giftige. Die erstere scheint allen diesen Salzen, wenn sie vom Magen aus einwirken, zuzukommen, insofern sie schon in der chemischen Natur dieser Körper begründet zu seyn scheint; die leztere zeigt sich in der Regel von dem Magen aus nicht. So tritt bei dem Silber, dem Gold, dem Palladium nur die corrosive Wirkung hervor, wenn diese Metalle von dem Magen aus einwirken, während bei dem Platin neben der corrosiven auch die eigentlich giftige Wirkung vom Magen aus sich einstellt.

Dafs die Wirksamkeit der Metalle in einem Verhältnifse zu dem Oxydations-Grad derselben stehe, war schon längst bei dem Quecksilber bekannt. Die Versuche mit chromsaurem Kali und salzsaurem Chromoxydul zeigen dieses ebenfalls, und man kann die Verschiedenheit der Wirkung bei diesen nicht etwa durch eine verschieden grofse Auflöslichkeit erklären. Auch hier zeigt es sich, wie bei dem Quecksilber, dafs die höhere Oxydationsstufe stärker wirkt.

Da sich die gröfsten Verschiedenheiten in der Wirkung zeigen, je nachdem das Gift an verschiedenen Stellen des Körpers applicirt wird: so ist auch eine allgemeine Vergleichung zwischen den

Wirkungen der Metalle nicht wohl möglich. Alle Metallsalze, welche vom Magen aus heftig wirken, wirken auch heftig vom Gefässsystem aus; und zwar gewöhnlich viel heftiger, als vom Magen aus; aber man kann nicht umgekehrt sagen, dass die Metallsalze, welche vom Gefässsystem aus heftig wirken, auch vom Magen aus sich so verhalten. So wirken die Salze des Ceriums, des Urans, des Mangans vom Magen aus nicht bedeutend ein, während sie vom Gefässsystem aus sehr ausgezeichnete Wirkungen äussern, und bei einer gewissen Dosis entweder plötzlich tödten, oder doch schwere Zufälle herbeiführen, denen das Thier endlich unterliegt.

Ebenso findet bei den Metallen, wenn man sie in das Zellgewebe unter der Haut bringt, eine merkwürdige Verschiedenheit statt. Das Platin, das Silber, das Nickel, das Kupfer, welche von dem Magen und besonders von dem Gefässsystem aus so stark einwirken, äussern, wenn sie in das Zellgewebe gebracht werden, durchaus keine merkbare Wirkung, während auf der andern Seite der Arsenik, das Sublimat, das chromsaure Kali, der salzsaure Baryt und selbst der Eisenvitriol, den man ohne Nachtheil in ziemlich grosser Menge in das Blut einspritzen kann, von der Haut aus tödten.

Zu den wichtigeren Resultaten, welche sich aus diesen Versuchen ergeben haben, scheinen folgende zu gehören:

1) Dass Körper, welche ihren chemischen Verhältnissen nach einander höchst verwandt sind, dennoch hinsichtlich ihrer Wirkungen auf den thie-

rischen Körper äusserst verschieden seyn können, wie Baryt und Strontian;

2) Dafs unter den vielen Metallen, welche in das Gefäfssystem injicirt worden sind, nur drei Coagulation des Bluts bewirken, nemlich salzsaurer Baryt, (nach Orfila) salzsaures Uranoxyd und salzsaures Palladiumoxyd, welche drei Metalle ihren chemischen Verhältnissen nach sehr verschieden sind;

3) Dafs das chromsaure Kali, wenn es in das Zellgewebe unter der Haut gebracht wird, auf das Bronchialsystem wirkt, vermehrte Secretion von Schleim veranlafst, der sich faserstoffartig verdickt, auch eine Entzündung der Conjunctiva und eine Schleim-Secretion derselben hervorbringt;

4) Dafs das Osmiumoxyd vom Magen aus schneller Brechen erregt, als irgend ein anderes Metall, und vom Gefäfssystem aus eine sehr copiose Ausschwitzung einer serosen Flüssigkeit aus den Lungen, und dadurch eine Stockung in dem kleinen Kreislauf bewirkt;

5) Dafs das schwefelsaure Mangan, in das Gefäfssystem injicirt, eine auffallende Wirkung auf die Leber äussert, eine Entzündung dieses Organs bewirkt, und die Gallensecretion im hohen Grade vermehrt, wobei selbst die grösseren Gefässe gelb gefärbt werden.

Vermischte Nachrichten.

1.

Ueber das Bitburger Meteoreisen.

Aus einem Briefe vom Herrn *Dr. Chladni* an den Hrn. Ober-Bergrath u. Professor *Dr. Nöggerath*.

Auf einer Reise, jetzt in Magdeburg, den 9. Januar 1825.

Recht herzlich danke ich Ihnen für die mir so gefällig mitgetheilten Nachrichten von der Bitburger Eisenmasse, und für das überschickte Stück dieses, durch das barbarische Einschmelzen zu einem (für weitere Verarbeitung ganz untauglichen) Hüttenprodukt, herabgewürdigten Himmelsproducts. Es war mir ein recht angenehmes Neujahrsgeschenk. — — So sehr übrigens die ursprüngliche Beschaffenheit dieses Eisens durch das Schmelzen verloren gegangen ist, so lassen sich doch, wenn man das bei den Widmannstädtschen Figuren sowohl, wie im Bruche sich zeigende Gefüge des derben Meteoreisens genau kennt, noch einige Spuren von Uebereinkunft mit andern derben Meteoreisen auffinden. Auf der Oberfläche sieht man ganz deutlich, dafs es aus kleinen Parthien von hellerer und dunklerer Farbe bestanden hat, die durch eine unvollkommene Schmelzung zusammengebacken sind, wie denn auch an

manchen derselben sich noch Ueberreste der vormaligen oktaëdrischen Gestalt, und des blättrigen Gefüges zeigen. Eine Stelle, etwas über 1½ Quadratzoll grofs, habe ich durch etwas mühsames Feilen und Schleifen geebnet, und mit Scheidewasser geäzt, um zu sehen, ob sich noch etwas von den Widmannstädtschen Figuren zeigen würde; es ist aber nichts davon zu bemerken, und kann auch wegen der Schmelzung nicht füglich seyn. Indessen sieht man doch, auch an dieser Fläche, dafs das Eisen aus lauter kleinen zusammengebackenen Partien bestanden hat, und an einigen parallelen kleinen Rissen sieht man auch, dafs die Hauptabsonderungsflächen der Oktaeder in einer gegen die flache Gestalt des Stücks diagonaler Richtung gegangen sind *). Wenn ich auch nicht schon aus der Nachricht des Obersten Gibbs und aus der vorläufigen Analyse des Hrn. Prof. Bischof (in den Annalen der Physik 1824. St. 10) wüfste, dafs dieses Eisen Nickel enthält: so würde ich es schon aus der Farbe des Eisens und des Oxyds auf der Oberfläche des Stücks schliefsen. Dafs die Farbe des Eisens auf der geebneten und geätzten Fläche etwas dunkler grau ist, als bei manchen andern Meteoreisen (das vom Vorgebirge der guten Hoffnung ausgenommen) mag wohl die Folge von der bei dem Schmelzen geschehenen Verbindung mit dem Kohlenstoffe seyn.

---

*) Ich möchte diese parallelen Risse eher für langgezogene Blasenräume, für ein Erzeugnifs des Einschmelzens, als für Reste einer vormaligen Textur ansehen.

Nöggerath.

— — Gegenwärtig bin ich seit Anfang des December auf einer Reise, und halte jetzt hier in Magdeburg Vorlesungen. Diese können nun in einigen Wochen geendigt seyn, und alsdann gedenke ich wenigstens ein Paar Monate in Hamburg zuzubringen.

2.

Ueber das Silicium und über Howard's angekündigtes neues Thermometer;

vom

Prof. Liebig.

(Aus einem Brief an den Herausgeber.)

Giessen, den 24. Dec. 1824.

In Bezug auf die Entdeckung des Siliciums von Berzelius, dem ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit, glaube ich eine Erfahrung hinzufügen zu können, welche Gay Lussac Herrn Prof. Mitscherlich und mir im Februar 1824 mitgetheilt hat, welche aber nicht von ihm bekannt gemacht worden ist. Gay Lussac liess nämlich über eine Legirung von Eisen mit Silicium in der Rothglühhitze, trokenes Chlor streichen; und erhielt neben Chloreisen, ein Gas, welches mit Wasser in Kieselerde und Salzsäure zerfiel, und ohnstreitig dieselbe Verbindung war, welche Berzelius vermittelst Chlor und Silicium darstellte. Da ich Gelegenheit hatte später diesen Versuch zu wiederholen, und ihn bestätigt fand, so kann er dazu dienen, die Erfahrungen von Berzelius, nicht zu bestätigen, denn diese tragen in dem

Namen ihres Urhebers ihre Zuverlässigkeit in sich selbst, sondern zu erweitern.

In Silliman's american Journal of sciences Vol. II. S. 327. macht Dr. Howard die Construction eines neuen Thermometers ähnlich dem Differentions-Thermometer Leslie's bekannt, worin er sich der Alkoholdämpfe statt eines permanenten Gases, bedient. Sie werden aber in dem Lehrbuche der Physik unsers verehrten Schmidt v. 1801 erste Aufl. u. 1813 zweite Aufl. S. 319. den Thermometer Howard's gerade so beschrieben finden, wie ihn Howard d. 20 Jahre später beschreibt. Schmidt stellte mit diesem Instrumente einige Versuche an, in der Absicht, die Mondstrahlen in Hinsicht auf Wärme zu prüfen, er konnte aber, wenn er in einiger Entfernung mit einem Augenglase beobachtete, nicht die geringste Veränderung in der Stellung der gefärbten Flüssigkeit wahrnehmen, wenn man die eine geschwärzte Kugel den Mondstrahlen aussezte. Dieses Instrument gab 1000 Theile eines Reaumürschen Grades an. Howard hingegen erhielt Resultate, aus denen er schliefsen zu müssen glaubt, dafs das Mondlicht auch zu wärmen im Stande sey. Die Anstellung dieser Versuche ist unstreitig mit vielen Schwierigkeiten verbunden, weil die Nähe des Experimentators, oder einer Mauer, eines Baumes, schon vermöge ihrer Wärmeentlassung durch Strahlung, das Resultat verändern kann. Die wärmende Kraft der Mondstrahlen möchte deshalb noch in Zweifel zu ziehen seyn.

3.

Ueber das Pyrmonter Mineralwasser.

(Aus einem Schreiben vom Hrn. Hofrathe *Dr. Brandes* an den Herausgeber.)

Vor einigen Jahren habe ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde, dem Herrn Medicinalrath Krüger in Pyrmont, im Auftrage Sr. Durchlaucht des regierenden Fürsten von Waldeck, eine Untersuchung fast der sämmtlichen in dieser höchst interessanten Gegend befindlichen und berühmten Mineralquellen vorgenommen. Bei dieser Untersuchung ergaben sich zum Theil höchst interessante Resultate, von denen ich Dir, mein lieber Freund! da das darüber handelnde Werk (welches ich ebenfalls mit Herrn Medicinalrath Krüger gemeinschaftlich bearbeite und welches, so vollständig als es in unsern Kräften steht, die ganzen naturhistorischen Verhältnisse der Pyrmonter Gegend behandelt) vielleicht noch nicht so bald erscheint, einiges hier mittheile. Das Pyrmonter Mineralwasser enthält zum Hauptbestandtheile neutrales kohlensaures Natron, welches Westrumb gänzlich übersehen, oder damals als ein unmöglich mit den andern Salzen bestehendes angesehn hat. Aufserdem ergeben sich noch folgende neue Bestandtheile: geringe Mengen freier Hydrothionsäure, hydrothionsaures Natron (dieses fehlt mitunter), phosphorsaures Kali, phosphorsaurer Kalk, Mangan. Selbst Baryt und Strontian gaben sich zu erkennen, aber die Anzeigen darauf

wären so gering, und blieben bei mehreren wiederholten Versuchen so ganz aus, dafs wir dieses nicht bestimmt aussprechen möchten, bis neue bald zu unternehmende Versuche uns darüber belehren werden. Ich theile diese, unserer Schrift vorangehende, Nachricht hier um so lieber vorläufig mit, da unsere Entdeckungen von Seiten des umsichtigen und thätigen Herrn Dr. Struve in Dresden, durch die kleine Notiz die er in seiner höchst interessanten Schrift über seine Badeanstalt anführt, Bestätigung finden.

4.

Ueber Knallquecksilber; zur Warnung*) mitgetheilt.

(Aus einem Schreiben des H. Administrators *Hermann* in Schönebeck an d. H.)

Vor längerer Zeit wurde ich von Fabrikanten, welche Kupferhütchen zu Flinten mit Percussions-Schlössern verfertigen, aufgefordert, Knallquecksilber zu liefern. Da ich bald ein Verfahren fand, bei welchem es ohne Gefahr schnell in hinreichender Quantität gefertigt werden kann, so übernahm ich diese Fabrikation. Einer jener Fabrikanten verlangte durch einen Expressen ¼ Pfund

*) Reiht sich an die Abhandlung des H. Lieutenant Schmidt an, (B. XI. S. 66—79.) welcher, gemäfs den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen, den Technikern vielmehr empfahl chlorinsaures Kali statt des von Wright in England empfohlenen Knallquecksilbers zu jenen Zündhütchen zu gebrauchen.
d. H.

Knallquecksilber und da kein Vorrath auf dem Lager war, so übernahm einer meiner Assistenten, Herr Kypke, ein in wissenschaftlicher und anderer Hinsicht sehr schätzbarer junger Mann, die Anfertigung der verlangten Quantität Knallquecksilber und lieferte diese den folgenden Tag zur Versendung ab. Beim Zurückgehen nach dem Laboratorio kam Herr Kypke auf den für ihn so unglücklichen Gedanken, mehrere meiner Fabrikarbeiter durch den Augenschein zu belehren, dafs sie mit Papieren, worauf Knallquecksilber getrocknet sey, nicht sorglos umgehen dürften. Er rollte die Papiere, worauf Knallquecksilber gesammelt, ausgewaschen und getrocknet war, zusammen, nahm diese Rolle in die linke Hand und indem er mit der Rechten das Papier (wie oftmals früher ohne weiteren Erfolg) gegen einander rieb, um sich etwas Knallquecksilber davon loszumachen, womit er den Arbeitern die erfolgende Explosion anschaulich machen könne: so entzündete sich das daran haftende Knallquecksilber, was ihm die linke Hand in unzählige Stücke zerschmetterte. Die Rechte war nur leicht verbrannt und wahrscheinlich nur durch die umher geschleuderten Knochensplitter der Linken beschädigt; denn auch einer der zunächst stehenden Arbeiter war an Händen und Unterleib durch diese Knochensplitter leicht verletzt. Es bestätigte sich auch bei dieser Explosion die Erfahrung, dafs die furchtbare Wirkung der knallsauren Metallsalze fast blofs nach unten *) statt findet, denn weder Herr

*) wohl überhaupt gewöhnlich nur nach einer bestimmten Richtung; ganz der Ansicht gemäfs, die ich schon vor

Kypke noch einer der Arbeiter hatte einen Druck der Luft empfunden, ja Herr Kypke hatte gar nicht einmal gefühlt, dafs ihm die Hand zerschmettert war und er wurde von diesem schrecklichen Ereignifs erst durch den Augenschein belehrt. Zum Glücke war der Armknochen nicht beschädigt, und es konnte die Hand blofs im Gelenk abgelöst werden. Nach der Erfahrung der sonst von einem bestimmten Gewicht Quecksilber erzeugten Quantität, könnten in den sich entzündenden Papieren etwa zwei Drachmen Knallquecksilber enthalten gewesen seyn (jedoch zerstreut und ausgebreitet.) Es hat sich aber wahrscheinlich nicht einmal das Ganze entzündet, denn ich fand an der langen hölzernen Pfeife, welche Herr Kypke im Munde gehabt hatte, noch unzersetztes Knallquecksilber. Herr Kypke ist zu meiner grofsen Freude nud Beruhigung, so weit es möglich war, wieder hergestellt. Dieser traurige Fall hat mich zu dem festen Entschlufs gebracht weder das Knallquecksilber noch einen anderen fulminirenden Metallkalk ferner bereiten zu lassen. Es hat aber Herr Elbe, Vorsteher der Pieschelschen Bleyweifs-Fabrik zu Magdeburg, in Verbindung mit Herrn Dr. Haase daselbst, die Fa-

---

vielen Jahren in Briefen an Ritter aussprach, dafs dabei ein hervortretender Blitz wirke. Dafs jeder chemische Procefs ein elektrischer sey, wird nun wohl niemand mehr bezweifeln; bei recht lebhaften chemischen Processen kann also wohl auch eine Masse Elektricität (ein Blitz) hervortreten. Auch obige Erfahrung lehrt wieder, wie wenig es möglich sey, mit der von einem durch Wärme ausgedehnten, elastischen Stoff hergenommenen Erklärung auszureichen. d. H.

brikation des Knallquecksilbers übernommen, daher bitte ich die Herren Fabrikanten welche dieses Präparats bedürfen sich an diese zu wenden. Möge durch dieses traurige Beispiel anderes vielleicht noch grösseres Unglück verhütet werden.

Litteratur.

The *Edingburgh Journal of Science*, exhibiting a view of the progress of discovery in natural philosophy Chemistry, Mineralogy, Geology, Botany, Zoology, comparative Anatomy, practical Mechanics, Geography, Navigation, Statistics, Antiquities, and the fine and useful Arts, conducted by *David Brewster;* with the assistance of *John MacCulloch* for Geology, Chemistry etc. *W. Jackson Hooker* for Botany, *John Fleming* for Natural History, *Will. Haidinger* for Mineralogy, *Robert Knox* for Zoology and comparative Anatomy, *Samuel Hibbert* for Antiquities and Geology.

Nr. 1. Jul. 1824. (Vierteljährlich fortgesetzt.)

1) MacCulloch über den Kalkstein von Clunie in Perthshire, mit Bemerkungen über Trap u. Serpentin. — 2) Joh. Zumstein u. Joh. Nicolas: Reisebericht auf den Monte Rosa 16. — 3) Bericht über Struve's astronomische Beobachtungen 26. — 4) Fr. Hamilton über eine Pflanze, welche in Indien zur Rafinirung des Zuckers gebraucht wird, Janji in indischer Sprache u. Valisneria alternifolia vom Dr. Roxburgh genannt. 34. — So wie man bei uns feuchte Thonlagen auf die Zuckerhüte legt um den Schleimzucker auszuwaschen, so legt man in Indien eine Lage feuchter Wasserpflanzen darauf und namentlich diese Janji. 5) Beiträge zur populären Wissenschaft 37. — N. 1. Ueber Wiederbelebung unleserlicher Inschriften auf Münzen und Medaillen durch ungleiche Oxydation. Man legt sie auf heisses Eisen und die verschwundene Inschrift erscheint. Die Stellen nämlich wo die Inschrift stand sind weniger gepresst, als die andern u. oxydiren sich daher

leichter, als die andern, so dafs durch dieses ungleiche Verhalten die abgeriebene Inschrift leserlich wird. — 6) Sir Th. Brisbane astron. Beobachtungen über das Wintersolstitium des Jahres 1823 zu Paramatta 39. — 7) Alex. Gerhard's Reise auf das Himalayah Gebirge 41. — 8) Will. Haidinger über die regelmäfsige Zusammensetzung krystallisirter Körper 52. Mit Beziehung auf das System von Mohs geschrieben. — 9) John Davy über die Temperatur der See und der Luft auf seiner Reise nach Ceylon 62. — 10) Fr. Hamilton über eine Karte von Ober Laos, oder vom Territorium des Lowa Shan, nebst Karte. 21. — 11) Harvey über die Variation der Chronometer durch die Dichtigkeit der Luft. 73. — 12) MacCulloch über Auflösung des Kupfers im Ammoniak und über Oxydation der Kupfer-Platten 75. „Der Verf empfiehlt goldene (mit Kupfer legirte) Gefäfse, Ketten u. s. w. in Ammoniakwasser zu kochen, welches in der Wärme auch das metallische Kupfer auflöst, während dabei Wasser zersetzt wird, um das Metall zu oxydiren. 75. — 13) Brewster über die Accomodation des Auges zu verschiedenen Distanzen. 77. — 14) Meteorleg. Beobachtungen in den Jahren 1822 u. 23. von Th. Brisbane 83. — 15) Ch. Babbage Beobachtungen über Höhenmessungen mit dem Barometer. 86. — 16) Variationstafeln der Magnetnadel an verschiedenen Theilen der Erde. 87. — 17) Historischer Bericht über die Entdeckungen hinsichtlich auf doppelte Strahlenbrechung und Lichtpolarisation. 90. — 18) Knox anatomische Beobachtungen über Gymnotus elektricus und den amerikanischen elektrischen Aal. 96. — 19) Haidinger über krystallinische Form u. Eigenschaften mehrerer Salze. 99. — 20) Ueber Kreismikrometer. 104. — 21) Sam. Hibbert über den Uebergang des Basalts in Granit. 105. — 22) D. Brewsters Beschreibung zweyer zur Reflexion des Lichtes nicht geeigneten aus Kieselfasern (siliceous Filaments) bestehenden Flächen, welche durch Zerbrechung eines grofsen Quarzkrystalls erhalten wurden. 108. — 23) Hooker über einige Moosarten, die zur Gattung Orthotrichum, Glyptomitrion und Zygodon gehören 110. — 24) Hooker über ein wesentliches Oel, welches von selbst aus einem Baum in Südamerica ausfliefst 133. — 25) Struve's Beobachtungen über Doppelsterne 137. — 26) Barlow über einen eigenthümlichen elektromagnetischen vom Dr. Birkbeck, bei seinen Vorlesungen in der „London Institution" ausgeführten Versuch. (Eine Kugel war so mit Leitungsdrähten umschlungen, dafs sie Inclinationen einer Magnetnadel hervorbrachte, welche einigen wirklich auf der Er-

de beobachteten entsprachen; zur Erläuterung von Ampère's Theorie construirt) 139. — 27) Geschichte mechanischer Erfindungen und Fortschritte in den nützlichen Künsten 141—151. Voran steht auf zwei Seiten einiges von der wundervollen, von Babbage construirten, rechnenden Maschine, die wegen ihrer ungemeinen Einfachheit gerühmt wird. (Sie tritt, wie in andern Blättern angekündiget wurde, in Wettstreit mit unsern besten Calculatoren, setzt aber und druckt zugleich die berechneten mathematischen und astronomischen Tafeln.). Hier wird das Werk von Babbage nicht sowohl von mechanischer Seite betrachtet, als von mathematischer, und wird hervorgehoben, daſs er bei Construction seiner Maschine auf mehrere neue zum Fortschritte der mathematischen Wissenschaft führende Resultate gekommen sey. *) — 28) Anzeigen wissenschaftlicher Werke und Abhandlungen 151. — 29) Notizen von

*) Daſs hier nicht blos von Bequemlichkeit die Rede, sondern es auch wissenschaftlich interessant und wichtig sey, das Rechnen einmal als etwas rein mechanisches zu betrachten und zu behandeln, wird man wohl gern zugeben, wenn man sich in dieser Beziehung an die ernsten und anhaltenden Bestrebungen unsers Leibnitz erinnert, eine Rechenmaschine zu Stande zu bringen. Eigenthümlich aber ist es, wie schon Montucla in seiner Geschichte der Mathematik anführt, daſs sogar die logarithmischen Rechenstäbe, deren wir uns nun statt der Verhältniſsberechnungen in der Chemie bedienen, auf dem Continente keinen Eingang finden wollten (und selbst die Bemühungen Lamberts, von denen B. 14. S. 115. der ält. R. d. Journ. die Rede war, sie ins Leben einzuführen, blieben ohne Erfolg) während man in England dieselben immer anwandte. Mit Theilnahme sah ich im Jahr 1816, daſs z. B. die Bötticher in England neben ihren Maasstäben auch logarithmische Rechenstäbe haben, worauf die Verhältnisse der Bier- und der Weinmaase u. s. w. geschrieben stehen, um sich derselben bei Verfertigung von Fässern zu bedienen. Wollaston hätte daher blos nöthig auf die längst bekannten und im Leben gebräuchlichen logarithmischen Rechenstäbe, statt jener oder ähnlicher Zahlen, andere, welche sich auf die bekannten stöchiometrischen Verhältnisse bezogen, zu schreiben, und seine sogenannte Aequivalentenscale war fertig. Wir wollen hier gelegenheitlich die Leser auf Scholz stöchiometrische Scala aufmerksam machen, die in jedem Buchladen (auf Holz schon aufgezogen) zu haben ist, neben dem von demselben Verf. bearbeiteten sehr schönen Lehrbuche der Chemie, Wien 1824. (Reich an vielen für den Chemiker höchst wichtigen Tafeln, ist das den Chemikern ohnehin rühmlich bekannte groſse Werk von Meiſsner in Wien: Anfangsgründe des chem. Theils der Naturwissenschaft.) d. H.

neuen botanischen Werken 170. — 30) Verhandlungen gelehrter Gesellschaften 176. — 31) Wissenschaftliche Notizen 178. — 32) Liste von Patenten für neue Erfindungen in England 23), eben so in Schottland. — 33) Erscheinungen am Himmel vom 1. Jul. bis Oct. 1824 für den Edingburger Meridian berechnet, von Georg Innes. — 34) Meteorologische Tafeln etc.

Nr. 2. Oct. 1824.

1) Van Swinden's Biographie vom Dr. Moll geschrieben 197. — 2) Brewster über Pyro-Elektricität der Mineralien 208. — So eben übersetzt mitgetheilt. — 3) Von I. 7. der Schluss 215. — 4) Verzeichniss der Localität einiger seltener Schottischer Mineralien 228. — 5) Brisbane's Beobachtungen zu Paramatta über die untere Conjunction der Venus mit der Sonne 1823. im Oct. 236. — 6) Harvey über den zirkelförmigen Bau des Hintertheils der Kriegsschiffe (on the circular Sterns of Ships of War.) — 7) Hamilton über eine Pflanzengattung auf dem Himalaya Gebirg, womit die Eingebornen ihre Pfeile vergiften 249. — 8) Joh. Davy's Beobachtungen über die physische Geographie von Südafrika 252. — 9) Ueber gefahrlosere Construction der Dampfmaschinen 265. (blos noch Modell). — 10) Hamilton über eine Karte des Königreiches Pegu 267. — 11) Walker über Construction der Wagenräder 274. — 12) Robertson's meteorologische Beobachtungen zu Oxford 286. — 13) Hooker über die Moos-Gattung Tortala 287. — 14) Beyträge zur populären Wissenschaft Nr. 2. Methode die Inschriften von Münzen oder Medaillen im Dunkeln zu lesen, mit Bemerkungen über die Lichtstrahlung metallischer Oberflächen 302. (die Münzen müssen entweder durch ein mechanisches oder chemisches Mittel rauh gemacht werden, während man die hervorragende Inschrift wieder polirt; dann strahlen, bei Rothglühhitze, die rauh gemachten Theile und die polirten stehen schwarz da; oder man verfährt umgekehrt. — Diese Versuche geben auch einen Vergleichung der strahlenden Kraft der Metalle u. man sieht, dass es nicht richtig ist, wenn Leslie Gold, Silber und Kupfer in eine Reihe setzt, indem Silber an strahlender Kraft alle Metalle übertrifft, womit bisher Versuche angestellt wurden.) — 15) Hibbert's Bemerkungen über die Aehnlichkeit gewisser alten auf den orkadischen u. schettländischen Inseln gefundene Aexte von Stein mit den nahe bei dem Humber gefun-

denen 306. — 16) Babinet's verbessertes Hamhygrometer 309. — 17) Burg in einem Brief an Brewster, über die neuesten Vervollkommnungen der Mondstafeln 311. — 18) Hart, eine einfache mechanische Methode krumme (elliptische, parabolische, hyperbolische) Linien für Reflectoren etc. zu zeichnen 314. — 19) MacCulloch über eine unverlöschliche Tinte 318. — 20) Fortsetzung von Haidingers Abhandl. (I. 62.) 322. — 21) Variationstafeln der Magnetnadel an verschiedenen Theilen der Erde 334. — 22) Harvey's Beobachtungen über den Gang eines Chronometers unter magnetischem Einflusse 335. — 23) Geschichte mechanischer Erfindungen und Fortschritte in den nützlichen Künsten 339. u. s. w. wie in No. 1.

Annals of Philosophy 1824.

(Fortsetzung von B. X. 495.)

März. Brooke's Abhandlung über die krystallinischen Formen künstlicher Krystalle, Forts. (weinsteins. Salze 2. salpeters. Silber) 161. — Barlow's B. XII. S. 1—17. übers. Abh. 163. — Cooper's verbesserte Vorrichtung zur Analyse organischer Stoffe 170. — Ueber den Handel mit Zinn in der Vorzeit 175. — Ueber fossile Muscheln 177. — Dav. Williams über die zur Ausdehnung des Herzens wirksame Kraft 181. — Die B. X. 388 mitgetheilten Aequivalenten - Tafeln 185. — Cumberland über die in Höhlen gefundenen animalischen Ueberreste 198. — Tafel mit Beziehung auf die Winterkälte 1823 im Januar 200. — Arago über die gegenwärtig wirksamen Vulkane (übers.) 201. — Crowhall über einige alte beim Sprengen in Bergwerken gebrauchte Instrumente 214. — Jam. South über Beobachtungen der Verfinsterung des 3. u. 4. Jupiterstrabanten 217. — Inhaltsanzeige der philos. Transact. 1823. Part II. 227. — Verhandlungen der Royal Society im Jan. und Febr. 1824. (Davy's S. 464. des 11. Bandes in der Note erwähnte Vorlesung; Sowerbey's Abhandlung über Magnetisirung von Stahlstäben durchs Hämmern, wobei er es, wie natürlich, vortheilhaft fand, den Stahl zwischen zwei aufgerichteten Eisenstäben [auf deren Enden, wovon das eine Süd- das andere Nordpolarität durch seine Lage gegen die Erde hat] zu hämmern; Herschell's Abhandl. in dem B. XII. 118. mitgetheilten Auszuge.) — Einige Notizen aus andern Zeitschriften 234. — Kurze Anzeige von Büchern und Patenten 237.

Merkwürdige Verwandlung des metallischen Kupfers in krystallisirtes Kupferoxydul;

beobachtet

vom

Dr. J. Nöggerath,

Königl. Preufs. Oberbergrath und Professor der Mineralogie zu Bonn.

In dem von mir herausgegebenen Werke: Das Gebirge in Rheinland-Westphalen, B. III, S. 230. f. theilte ich meine Beobachtungen über die Erzeugung von krystallisirtem Kupferoxydul an den Bruchstücken eines römischen kupfernen Gefäßes mit, welches beim Wichelshofe in der Nähe der Stadt Bonn ausgegraben worden war. Diese Beobachtungen stehen nicht isolirt; ich habe nicht allein mehrere ältere Bestätigungen davon aufgefunden, sondern auch noch neuerlich Gelegenheit gehabt, dieselben an einem anderen Funde zu wiederholen. Daher ich zur vollständigern Uebersicht mir erlaube, sowohl die ältern als neuern Bemerkungen über diesen Gegenstand in Folgendem zusammen zu stellen.

Ueber jenes Gefäfs vom Wichelshofe äufserte ich a. a. O.:

„Die Dicke der Wände des Gefäſses, dessen Fragmente in der Alterthümer-Sammlung der Rhein-Universität aufbewahrt werden, beträgt, obwohl sie nicht allenthalben gleichförmig ist, höchstens eine halbe Linie. Die Masse ist Kupfer, und, wie es scheint, nicht gegossenes, sondern geschlagenes; wenigstens möchte man dieses aus dem lamellösen Gefüge des dickern Henkels schlieſsen. Der sichere Ausspruch über diesen Umstand bleibt indeſs immer einigermaſsen zweifelhaft. Auf dem Bruche zeigt sich das Kupfer vollkommen metallisch glänzend und in seiner gewöhnlichen Farbe. Die Substanz ist jedoch ungewöhnlich spröde, bei dem geringsten Drucke brechen leicht Stückchen ab, und die Geschmeidigkeit des Metalls scheint sich fast ganz verloren zu haben; auch zeigt sie ein körniges, fast krystallinisches Gefüge. Nach der innern und äuſsern Oberfläche des Gefäſses, besonders nach der letztern hin, ist die Masse in Farbe und Glanz in einer sehr geringen, unbestimmbaren Dicke verändert, sie hat die Natur, nämlich Farbe, Glanz und alle übrigen Merkmale des oxydulirten Kupfers, des Roth-Kupfererzes, angenommen, und sieht auf dem Bruche gerade wie manches Roth-Kupfererz aus Sibirien aus. Die äuſsern und innern Wände des Gefäſses sind noch mit einer dünnen Rinde der schönsten aerugo nobilis bedeckt von solcher Art, daſs der Mineraloge sie gerne dichten Malachit nennen würde. Schaalen davon lassen sich hie und da ablösen oder sind wirklich abgesprungen, und alsdann kommt das darunterliegende Kupferoxydul, welches man als sehr dünne Einfassung des metalli-

schen Kupfers auch auf dem Bruche sieht, als eine zweite unterliegende Rinde von prächtig glänzenden, sehr kleinen, doch mit der Loupe in ihren Flächen gut zu erkennenden Krystallen hervor, die meist der (Hauy'schen) dodekaedrischen Varietät dieser Substanz und seltener der cubo-oktaedrischen, vielleicht auch hie und da der primitiven angehören. Es gleicht dieses krystallisirte Kupferoxydul vollkommen dem Roth-Kupfererz, besonders einigen englischen Vorkommnissen von etwas dunkeln Farben, weniger aber jenen meist lichtern und durchscheinendern Abänderungen von Kaiserstaimel im Siegen'schen."

In der Alterthümer-Sammlung des Herrn Regierungsrathes Quednow in Trier, welche ich in diesem Herbste besuchte, fand ich mehrere verarbeitete, 5 — 6 Zoll lange und ziemlich dicke Kupferstücke, die in römischen Bauresten gefunden worden sind, und ursprünglich zu architektonischen Verzierungen gedient haben mochten. Sie waren auf ihrer Oberfläche so zerstört und zerfressen, daſs man kaum noch etwas von ihrer ehemaligen Form daran bemerken konnte. Stellenweise zeigten sich Spuren einer vormaligen Vergoldung. Die grüne, sogenannte aerugo nobilis lieſs sich in Schaalen ablösen, und unter diesen trat ein Ueberzug von Kupferoxydul-Krystallen hervor, ganz in derselben Art, wie ich solche eben an dem Wichelshofer Gefäſs beschrieben habe, aber doch wohl noch ausgezeichneter und mit etwas gröſsern Regelgestalten.

Ob bei diesen merkwürdigen Veränderungen

in dem chemischen Bestande und dem Form-Verhältnisse Feuer mitgewirkt habe, oder ob solche eine blose Folge des langen Vergrabenseyns in der Erde sind, vermag ich nicht mit Gewiſsheit nachzuweisen. Daſs das Gefäſs vom Wichelshof wenigstens einer Feuer-Einwirkung ausgesetzt gewesen ist, unterliegt zwar keinem Zweifel, denn es ist nicht allein gewiſs, wie ich auch schon a. a. O. erwähnte, daſs sich bei den dortigen Ausgrabungen ganze Schichten von Holzkohlen in den Trümmern der römischen Baureste gefunden haben, welche auf eine statt gefundene Einäscherung des hölzernen Bestandes der Gebäude hindeuten, sondern jenes Gefäſs selbst war auch mit Kohle gefüllt, welche Herr Hofrath und Professor Kastner zerlegt und nach ihren Bestandtheilen für eine pflanzliche — wahrscheinlich die eines Mehl-, vielleicht auch Honighaltigen Gemenges — erkannt hat. *) Aber von bestimmten Feuerspuren läſst sich bei den Trierschen Beispielen nichts wahrnehmen. Eben so wenig wird eine solche Voraussetzung bei sämmtlichen folgenden, schon in früherer Zeit aufgefundenen analogen Beispielen zu machen seyn.

Sage**) beobachtete Krystalle von Roth-Kup-

---

*) Jahrb. der Preuſs. Rhein-Universität. I. 2. u. 3. Bonn 1819. S. 261.

**) Leider habe ich dessen Original-Abhandlung über diesen Gegenstand nicht vergleichen können; sie ist enthalten in Rozier Observ. phys. 1779. Obige Notiz ist entnommen aus Wallerius Mineralsystem, übers. von Hebenstreit. II. Berlin 1783. S. 269. und aus Hermann Naturgesch. des Kupfers, übers. von von Meidinger. 2te Aufl. Wien 1790. S. 61.

fererz in einer alten, im Jahr 1766 in der Saone gefundenen kupfernen Statue.

Demeste*) führt dergleichen Krystalle an, welche in den Höhlungen des Bruchstücks von einem, mehrere Jahrhunderte vergraben gewesenen metallenen Beine eines Pferdes gefunden worden sind. de Morveau**) hat gleichfalls diese Krystalle mit bewaffnetem Auge beobachtet. Er sah in jenen Höhlungen sowohl rubinrothe (Roth-Kupfererz), als auch smaragdgrüne (Malachit) Regelgestalten. Demeste spricht sich in folgender Art ausführlicher darüber aus: „Nichts ist mehr geeignet den Uebergang des gediegenen Kupfers in sekundäre Kupfererze zu zeigen, als das antike Pferdebein aus Bronze, welches im Jahr 1771 zu Lyon ausgegraben worden ist. Dieses Stück war ursprünglich vergoldet, und zeigt nicht allein Umwandlungen in Malachit und Kupferlasur, sondern mehrere seiner Höhlungen sind auch überzogen mit kleinen, stark glänzenden Krystallen von Roth-Kupfererz, welches eben so durchscheinend ist, wie das schönste Rothgültigerz.... Man kann also annehmen, daſs die Kupferlasur und das Kupfergrün, eben so wie die gedachten rothen Krystalle, Producte verschiedener Umwandlungen sind, welche das metallische Kupfer in der Erde erlitten hat.“ Buffon***) glaubt daran zweifeln zu müssen, daſs die

*) Lettres de M Demeste etc. T. II. S. 357 et 358. und Buffon histoire naturelle des minéraux. T. III. Paris 1785. S. 56. f.

**) Buffon a. a. O.

***) A. a. O. S. 57.

rothen Krystalle wirkliches, aus metallischem Kupfer entstandenes Roth-Kupfererz seyen. Er macht nämlich darauf aufmerksam, dafs Demeste die Masse des antiken Pferdebeines als aus Bronze bestehend angiebt. Da nun die Bronze aus einer Mischung von Kupfer und Zinn besteht, letzteres Metall aber gewöhnlich nicht frei von Arsenik sey, so meint Buffon, dafs dieser die Krystalle hervorgebracht habe. Diese Einwendungen scheinen mir aber von keinem Belange in einer Sache zu seyn, die jetzt schon mehrere für sie sprechende Analogien hat; denn einmal ist es nicht ungewöhnlich die Massen von Bildwerken Bronze zu nennen, wenn sie selbst nur aus Kupfer bestehen, welches letztere gewifs in dem vorliegenden Falle Statt fand, da Demeste, am Schlusse der eben mitgetheilten Worte desselben, ausdrücklich von der Umwandlung des metallischen Kupfers redet; zweitens sind die Krystalle von Demeste so sehr charakterisirt, dafs man sie unbezweifelt für krystallisirtes Kupferoxydul halten mufs, und drittens wird die Buffon'sche Hypothese, selbst bei der Annahme seiner Voraussetzungen, durch keine ähnliche Erfahrung begünstigt.

Pansner *) erhielt vom Berghauptmann und Ritter Peter Schangin einen kupfernen Pfeil aus einem alten sogenannten Tschudischen Grabe, an dessen abgebrochener Spitze man sehen kann, dafs das Innere in Roth-Kupfererz verwan-

*) v. Leonhard's Taschenb. f. d. gesammte Mineralogie. Eilfter Jahg. 1. Abth. S. 311.

delt ist. Ob dasselbe ebenfalls krystallisirt ist, oder blos derb erscheint, wird nicht bemerkt.

Vauquelin *) untersuchte noch jünsthin die Masse einer alten ausgegrabenen Statue auf chemischem Wege. Sie bestand aus Kupferoxydul, Kupferoxyd, metallischem Kupfer, Blei und Zinnoxyd. Er sagt dabei: man finde oft in der Erde Massen, die äufserlich aus Kupferoxyd, mehr im Innern aus Kupferoxydul und im Kerne aus noch metallischem Kupfer bestehen.

Nach all' diesem kann es wohl nicht bezweifelt werden, dafs eine Umwandlung von reguliniscbem Kupfer selbst in krystallisirtes Roth-Kupfererz ohne Feuer-Einwirkung Statt finden könne. Wer irgend gröfsere Suiten von natürlichen Exemplaren solcher Kupfererze gesehen hat, worin gediegen Kupfer mit Roth-Kupfererz zusammen vorkommt, wie namentlich zu Rheinbreitbach, Kaiserstaimel, in Sibirien u. s. w. der Fall ist, wird diese Ansicht gewifs mit mir theilen. Das Roth-Kupfererz bildet oft Ueberzüge des gediegenen Kupfers von solcher Art, dafs man daran deutlich sehen kann, wie jenes erst später durch Aufnahme von Sauerstoff, aus diesem gebildet worden ist.

Aber von der andern Seite ist es auch zuverlässig, dafs dieselbe Veränderung der Mischung und Form, unter gewissen Umständen, durch Feuer-Einwirkung hervorgebracht wird. Beweise davon liefern nämlich einige Einschlüsse aus der Lava, welche sich im Jahr 1794 über einen bedeutenden Theil

*) Annales de chimie et de physique par Gay-Lussac et Arrago. T. XXV. S. 395.

der Gegend von Torre del Greco ausdehnte. Als man von neuem den Grund zu dieser dadurch zerstörten Stadt legte, kamen viele von den Einwohnern zurückgelassene Kunstprodukte zum Vorschein. Aus dem Verzeichnisse darüber, welches Thompson aufstellte und Breislak *) im Auszuge mittheilte, entnehme ich Folgendes:

„Die gewöhnlichen Kupfermünzen verwandelten sich in Roth-Kupfererz, und an einigen Stücken war die Oberfläche krystallisirt, das innere Gewebe strahlig, wodurch sie brüchig wurden."

„An einem messingenen Leuchter, der in dem Kabinette von Thompson aufbewahrt wird, schien sich das Zink von dem Kupfer abgeschieden zu haben. Man bemerkt an demselben viele Krystalle einer kaffebraunen durchscheinenden Blende, viele doppelte vierseitige Pyramiden von Roth-Kupfererz und sehr schöne hochrothe Würfel von Kupfer." **)

*) Phys. und lithol. Reisen durch Campanien, übersetzt von F. A. Reuſs. I. Leipz. 1802. S. 204.

**) Bei derselben Gelegenheit wurde ein Bruchstück eines messingenen Ringes gefunden, aus dem sich Zink und Kupfer, jedes Metall besonders, ausgeschieden und krystallisirt hatten. Auch Eisen kam oktaedrisch krystallisirt, und in Krystallen von Eisenglanz und Spatheisenstein, ferner in Eisenvitriol verwandelt vor; Silber ebenfalls in Oktaedern; Blei in Bleiglätte oder in Mennige verkehrt, auch als Bleiglanz in cubo-oktaedrischer Regelgestalt.

Versuche über die Absorption verschiedener Gasarten durch Schwefelleber-Lösung;

von

P. J. Sommer.

Mit einem Vorwort und einem Nachschreiben des

Prof. Gustav Bischof.

Zu diesen Versuchen veranlafste ich Herrn Sommer, einen jungen Pharmaceuten, der seit zwei Jahren meinen chemischen Vorlesungen mit grofsem Interesse und mit dem besten Erfolge beiwohnt, und mich aufserdem in den Experimenten und in meinen eigenen chemischen Arbeiten sehr thätig unterstützt. Beim Gebrauche der Schwefelleber-Lösung als Absorptionsmittel für das Sauerstoffgas war ich nämlich stets ungewifs, wie lange man mit dem Schütteln eines gegebenen Gasgemengs mit einer solchen Lösung anhalten müsse, um eine vollständige Absorption des Sauerstoffgases zu bewirken, da bekanntlich die hiezu erforderliche Zeit von den Chemikern etwas verschieden angegeben wird. Nächst diesem wünschte ich zu erfahren, wie sich die Schwefelleber-Lösung gegen die übrigen, von Wasser nicht verschluckbaren Gasarten verhalte, um zu ermitteln, ob in allen Fällen, wo das Sauerstoffgas mit einer dieser Gasarten gemengt ist, die Schwefelleber zur Abscheidung desselben gebraucht werden könne, oder nicht. Diesen etwas mühsamen Versuchen unterzog sich Herr Sommer mit grofsem

Eifer unter meinen Augen, und da er schon früherhin ähnlichen von mir angestellten Versuchen selbstthätig beigewohnt hat, und einen genauen Sinn mit Wahrheitsliebe verbindet: so darf das chemische Publicum, vor welchem er das erste Mal auftritt, den Resultaten seiner Versuche volles Vertrauen schenken.

Gustav Bischof.

Die zur Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft, durch eine Schwefelleber-Lösung erforderliche Zeit, wurde durch Hope's und de Marti's Methode, die Luft mit derselben anhaltend zu schütteln, sehr abgekürtzt und von diesem Zeitpunkte an bedienten sich auch die Chemiker sehr häufig dieses eudiometrischen Mittels bey den Analysen der atmosphärischen Luft. Obgleich nun für die Zeit des Schüttelns zur Beendigung des Versuchs nach Hope*) 20 Minuten, nach Pfaff**) 5 Minuten hinreichend seyn sollen, so habe ich doch selbst nach 40 Minuten noch Verminderung des Gasvolumens bemerkt. Da von Humboldt und Gay-Lussac***) gefunden haben, daſs nur eine heiſs bereitete Lösung der Schwefelleber, Stickgas verschlucke, nicht aber eine kalt bereitete, so habe ich mich bei meinen Versuchen stets der letzteren bedient. Da ferner nach de Marti ****) eine Schwefelleber-Lösung, welche einige

*) Gilbert's Annal. XIX. 4. S. 421.

**) Handb. der analyt. Chemie. B. II. S. 566.

***) Gilbert's Annal. XX. S. 44.

****) Ebend. XIX. S. 390.

Zeit mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden, kein Stickgas mehr absorbiren soll, so wurde bei den Versuchen mit atmosphärischer Luft und mit Stickgas eine solche Lösung angewandt. Um indeſs den Unterschied kennen zu lernen, den eine vorher mit atmosphärischer Luft nicht geschüttelte Lösung der Schwefelleber auf den Erfolg des Versuchs haben würde, habe ich dieselben Versuche auch mit einer Lösung, welche vorher nicht mit atmosphärischer Luft in Berührung war, vorgenommen.

Der Apparat, dessen ich mich zu den Versuchen bediente, war der von de Marti*) angegebene. Er bestand nämlich aus einer mit einem Tubulus versehenen Flasche, in deren Hals ein Gasmesser luftdicht eingeschliffen war. Die untere Flasche faſste 4880 Gran destillirtes Wasser, der Gasmesser war genau in 40 gleiche Theile getheilt, wovon jeder 5 Gran destillirtes Wasser ausmachte. Durch das Augenmaaſs konnte man noch recht gut einen halben Theil abschätzen.

Die Menge des Gases, welche ich zu den Versuchen nahm, war stets zwischen 90 und 122 Maaſstheile.

Die angewandte Schwefelleber war durch Zersetzung des von der Salpetersäure-Bereitung herrührenden schwefelsauren Kali's mittelst Kohlenpulver's in der Schmelzhitze gewonnen worden. Von dieser Schwefelleber bereitete ich stets eine concentrirte Lösung, die zur Entfernung beigemengter Kohlentheilchen filtrirt wurde.

---

*) Gilbert's Annal. XIX. 4. S. 385.

Auch habe ich, um auszumitteln, ob ein nicht ausgekochtes Wasser einen merklichen Einfluſs auf die Gröſse der Absorption ausübe, zur Vergleichung theils des ausgekochten, theils des nicht ausgekochten Wassers mich bedient.

Damit die Absorption während des Schüttelns leichter von statten gehen konnte, habe ich von 5 zu 5 Minuten den Tubulus geöffnet, wodurch das hineintretende Wasser den bereits absorbirten Gasraum wieder ausfüllte.

Um die beim Messen von einer ungleichen Temperatur herrührenden Ungenauigkeiten zu vermeiden, wurde der Gasmesser in ein mit Wasser gefülltes hohes Cylinderglas so weit eingesenkt, daſs der Gasraum ganz umgeben war von dem Sperrungswasser, dessen Temperatur ich jedesmal genau bestimmte, und darnach die nöthigen Correctionen auf eine Normal-Temperatur für jeden einzelnen Versuch machte. *) Ich habe die Absorptions-Fähigkeit nachstehender Gasarten, als atmosphärischer Luft, Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickgas, ölerzeugenden Gases und Kohlenoxydgases, zu bestimmen gesucht; das Sauerstoffgas wurde aus rothem Quecksilberoxyd entwickelt und nur die zuletzt übergegangene Quantität zu den Versuchen angewandt. Das Wasserstoffgas habe ich, mit gänzlichem Ausschlusse der atmosphärischen Luft, in einem Platinatiegel auf dem bekannten galvanischen Wege dargestellt. Das Stickgas wurde durch Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft erhalten. Das ölerzeugen-

---

*) Vergl. Bischof in diesem Journ. B. IX. S. 266. Anmerk.

die Gas entwickelte ich auf die bekannte Weise aus Alkohol durch Schwefelsäure. Da ich hierbei die Bemerkung machte, daſs ein im Wasser-Apparat aufgefangenes ölerzeugendes Gas noch keinesweges frei von Schwefligsäuregas war, so habe ich das zu den nachstehenden Versuchen angewandte Gas in Berührung mit Kalkmilch, jedoch in einem verschlossenen Gefäſse, zur gänzlichen Absonderung des Schwefligsäuregases stehen gelassen. Das Kohlenoxydgas gewann ich durch Zersetzung der Kreide durch Kohlenpulver in einem kurzen Flintenlaufe, der, um die atmosphärische Luft möglichst auszuschlieſsen, fast ganz mit dem Gemenge angefüllt war. Zu den Versuchen wandte ich nur die zuletzt übergegangene Quantität an, die noch vorher 8 Tage lang in einem verschlossenen Gefäſse mit Kalkmilch zur Absonderung des Kohlensäuregases gestanden hatte.

Aus diesen angeführten Bereitungsarten ersieht man, daſs die zu meinen Versuchen verbrauchten Gasarten von atmosphärischer Luft so viel als möglich frei seyn und daher möglichst reine Resultate geben muſsten. Ich habe mich blos auf die angeführten Gasarten beschränkt, weil in dem Falle, wo irgend eine andere Gasart, die vom Wasser leicht und in viel gröſserer Menge, als die benannten Gasarten, verschluckt wird, mit dem Sauerstoffgas gemengt vorkommen sollte, die Schwefelleber-Lösung ohnehin nicht als Scheidungsmittel gebraucht werden könnte. Gerne hätte ich noch Versuche mit dem Kohlenwasserstoffgase angestellt, wenn es nur ein Mittel gäbe, dasselbe rein darzustellen, oder

wenigstens leicht von anderen Gasarten, die sich zugleich mit demselben entwickeln, zu scheiden.

Da ich gefunden habe, daſs das Stickgas auch dann noch von der Schwefelleber-Lösung, obgleich nur in geringer Menge, verschluckt wird, wenn die kalt bereitete Lösung vorher mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden war, so suchte ich durch weitere Versuche wo möglich auszumitteln, ob die Lösung das Stickgas in eben dem Maaſse im Gemenge mit Sauerstoffgas verschlucke, als sie es für sich allein verschluckt. Zu dem Ende nahm ich eine Flasche Sauerstoffgas, und maſs die Absorption, welche dasselbe während eines 50 Minuten langen Schüttelns erleidet. Eben so verfuhr ich mit einem, von den Phosphordämpfen sorgfältigst gereinigten, Stickgase. Von beiden Gasarten mengte ich gleiche Theile miteinander und bestimmte nun die Absorption dieses Gasgemenges unter denselben Umständen. Indessen da sich gegen diese Versuche die Einwendung machen lassen dürfte, daſs ein durch Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft erzeugtes Stickgas vielleicht noch geringe Spuren von Sauerstoffgas enthalten möchte, so habe ich nochmals Stickgas und zwar auf dieselbe Weise bereitet, habe aber dieses Stickgas 3 Stunden lang mit Schwefelleber-Lösung geschüttelt, lieſs dann über Nacht dieselbe mit dem Gase in Berührung und schüttelte noch am andern Tage abermals eine halbe Stunde lang. Um endlich zu verhindern, daſs das so gereinigte Stickgas beim Einlassen in den Gasmesser nicht wieder mit atmosphärischer Luft verunreinigt werden möchte, wandte ich zu diesen

Versuchen ein Sperrungswasser an, welches 6 bis 7 Stunden lang gekocht hatte, und in einem vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützten Gefäſse erkaltet war. Es ist klar, daſs, wenn die Schwefelleber-Lösung von einem so bereiteten Stickgase nachher noch etwas absorbirte, diese Absorption nur auf Rechnung des verschluckten Stickgases kommen könne.

Um auch noch dem letzten Einwurfe zu begegnen, daſs eine Schwefelleber-Lösung deshalb Stickgas verschlucke, weil sie nicht vorher mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden, habe ich zu den letzten meiner Versuche eine Lösung angewandt, die ich eine Stunde lang anhaltend mit atmosphärischer Luft geschüttelt hatte. Allein auch in diesem Falle erfolgte noch eine Absorption.

Zur leichtern Uebersicht und um Wiederholungen zu vermeiden, stellte ich die Resultate meiner Versuche in nachstehender Tabelle zusammen:

Sperrungswasser ausgekochtes oder nicht ausgekochtes.	Lösung mit atmosphärischer Luft geschüttelt oder nicht geschüttelt	Temperatur Zu Anfang des Schüttelns	Temperatur Zu Ende des Schüttelns	Angewandtes Gas stets 100 Maafstheile.	Nach Minuten.	Maafstheile.	Nach Minuten.	Maafstheile.	Nach Minuten.	Maafstheile.
Vers.										
1 ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	30,4	28,7	atmosph. Luft »	25	23,76	50	24,23	60	24,23
2 ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	28,5	27	atmosph. Luft »	25	23,71	50	24,53	60	24,53
3 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	11,9	12,2	atmosph. Luft »	20	14,17	35	17,61	50	20,52
4 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	12,6	12,8	atmosph. Luft »	»	»	»	»	60	21,57
5 nicht ausgekochtes	geschüttelt » »	10,9	11,9	atmosph. Luft »	20	14,58	45	21,18	60	21,18
6 ausgekochtes » »	geschüttelt » »	11,8	12	atmosph Luft »	10	10,58	50	20,74	60	20,74
7 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	12	12,6	Sauerstoffgas » »	20	81,56	50	94,28	60	94,28
8 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	13	13,4	Sauerstoffgas » »	30	92,16	50	94,13	60	94,13
9 ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	23,4	22,5	Sauerstoffgas » »	15	84,5	45	93,98	60	93,98
10 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	14,5	14	Wasserstoffgas »	30	15,56	50	15,92	60	15,92
11 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	14,6	14,8	Wasserstoffgas »	20	8,77	50	14,11	60	14,11
12 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	13,4	13	Stickgas » » »	20	8,42	50	8,79	60	8,79
13 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	13,6	13	Stickgas » » »	15	7,41	50	8,1	60	8,1
14 nicht ausgekochtes	geschüttelt » »	14	14,5	Stickgas » » »	30	5,22	50	6,26	60	6,26
15 nicht ausgekochtes	geschüttelt » »	15,8	16	Stickgas » » »	30	3,85	50	4,41	60	4,41
16 ausgekochtes » »	geschüttelt » »	15,9	15	Stickgas » » »	20	3,60	50	4,58	60	4,58
17 ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	16	16,5	ölerzeugendes Gas	20	45,05	50	50,47	60	50,47
18 ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	14	14,5	ölerzeugendes Gas	20	45,71	50	51,06	60	51,06
19 nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	14,8	15	Kohlenoxydgas »	20	5,36	50	6,78	60	6,78
20 ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	14,9	15	Kohlenoxydgas »	30	4,85	50	6,35	60	6,35

Vers.	Sperrungswasser ausgekochtes oder nicht ausgekochtes.	Lösung mit atmosphärischer Luft geschüttelt oder nicht geschüttelt	Temperatur Zu Anfang des Schüttelns	Temperatur Zu Ende des Schüttelns	Angewandtes Gas stets 100 Maaſstheile.	Nach Minuten.	Maaſstheile.	Nach Minuten.	Maaſstheile.	Nach Minuten.	Maaſstheile.
	Gemenge aus gleichen Maaſstheilen Sauerstoffgas und Stickgas.										
21	nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	15,6	16	Sauerstoffgas » »	30	85,79	50	94,22	60	94,22
22	nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	16	16,5	Stickgas » » »	20	2,1	50	4,4	60	4,4
23	nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	16	16,5	Gemenge » » »	30	39,1	50	49,6	60	49,6
24	nicht ausgekochtes	nicht geschüttelt	14,6	15	Gemenge » » »	30	42,6	50	50,1	60	50,1
25	nicht ausgekochtes	geschüttelt » »	15	15,4	Gemenge » » »	30	40	50	48,2	60	48,2
26	nicht ausgekochtes	geschüttelt » »	15	15,4	Gemenge » » »	30	40,4	50	48,2	60	48,2
27	ausgekochtes » »	geschüttelt » »	15	15,4	Gemenge » » »	30	39,8	50	49,6	60	49,6
28	ausgekochtes » »	geschüttelt » »	13	13,4	Gemenge » » »	30	41,1	50	50,1	60	50,1
	Stickgas, welches durch Verbrennen des Phosphors erhalten und von, möglicher Weise noch beigemengtem, Sauerstoffgase durch Schwefelleber-Lösung befreiet wurde.										
29	ausgekochtes » »	geschüttelt » »	19,6	19	Stickgas » » »	30	2,67	50	1,8	60	1,8
30	ausgekochtes » »	geschüttelt » »	19	18,6	Stickgas » » »	30	2,59	50	1,95	60	1,95
31	ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	21	20,6	Stickgas » » »	»	»	50	2,02	60	2,02
32	ausgekochtes » »	nicht geschüttelt	20,4	20	Stickgas » » »	30	2,2	50	2,31	60	2,31

Die gröſsere Absorption bei den Versuchen 1 und 2 ist wohl dem zugleich verschluckten Stikgase zuzuschreiben, indem die Schwefelleber-Lösung vorher nicht mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden war. Bei einigen Versuchen wurde ausgekochtes Wasser zum Sperren angewandt; allein der Unterschied in der Absorption war sehr unbedeutend. Beim Versuche 14 war die Lösung vorher 2 Stunden lang mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden; daher die geringere Absorption.

Da von dem, zu den Versuchen 12 und 13 angewandten Stickgase auch zu den Versuchen 15 und 16 genommen wurde, dasselbe aber vorher 3 Tage lang mit Wasser in Berührung gestanden hatte, so sind wohl bei 12 und 16 Phosphordämpfe mit im Spiele gewesen; daher die gröſsere Absorption.

Zu den verschiedenen Versuchen einer und derselben Gasart wurde stets dieselbe Lösung gebraucht; zu jeder anderen nahm ich aber eine frisch bereitete. Hierbei fand ich, daſs die Lösungen in den ersten Versuchen meistens etwas mehr, als in den letzteren absorbirten, welches wahrscheinlich davon herrührte, daſs die Lösungen nach und nach von dem absorbirten Gase gesättigt wurden, und dadurch an ihrem Absorptions-Vermögen verloren.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt nun:

1) Daſs die Schwefelleber-Lösung von allen dem Versuch unterworfenen Gasarten mehr oder weniger absorbire, wenn sie mit denselben geschüttelt wird.

2) Daſs sie vom Stickgase selbst dann noch absorbire, wenn sie vorher mit atmosphärischer

Luft geschüttelt worden; obgleich weniger, als wenn sie vorher nicht mit derselben geschüttelt worden war.

3) Daſs das Maximum der Absorption erst nach 40 bis 50 Minuten Schütteln eintrete, und daſs späterhin keine Absorption mehr statt finde;

4) daſs demnach bei Versuchen mit der Schwefelleber-Lösung das zu prüfende Gas stets 40 bis 50 Minuten lang mit derselben geschüttelt werden müsse, wenn man das Maximum der Absorption erreichen will.

Nachschreiben des Prof. Bischof.

Die Versuche des Herrn Sommer geben Anlaſs zu folgenden Betrachtungen. Wendet man die Lösung der Schwefelleber zur Abscheidung des Sauerstoffgases aus einem Gemenge desselben mit Stickgas oder Wasserstoffgas oder ölerzeugendem Gas oder Kohlenoxydgas an: so wird, beim Schütteln des Gasgemengs mit der Lösung, das Sauerstoffgas vollständig, das andere Gas aber nur theilweise verschluckt. Unter der Voraussetzung, daſs von dem letzteren Gase im Gemeng mit Sauerstoffgas eben so viel absorbirt werde, als wenn es für sich allein mit der Schwefelleber-Lösung geschüttelt wird, läſst sich leicht das Verhältniſs, nach welchem beide Gasarten gemengt waren, auffinden.

Es sey nämlich:
das Gasgemeng 1 Maaſs,
das Sauerstoffgas x Maaſs,
folglich das andere Gas $1 - x$ Maaſs.

Es absorbire die Schwefelleber-Lösung:
von dem Sauerstoffgas x Maafs,
von dem andern Gas n Maafs,
und die beobachtete Absorption sey A Maafs,
so hat man die Gleichung:

$$x + n (1 - x) = A$$

woraus folgt, dafs

$$x = \frac{A - n}{1 - n}$$

Kennt man also den Werth von n in jedem einzelnen Falle, so läfst sich der Werth von x; d. h. der Sauerstoffgehalt des Gasgemengs, bestimmen.

Der Werth von n ist aber

1. für das Stickgas

nach Versuch 22, unter der Voraussetzung, dafs die Schwefelleber-Lösung nicht vorher mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden

$$n = 0{,}044.$$

Nun war die Absorption eines Gemengs aus 0,50 Maafs unreinem Sauerstoffgas und 0,50 Maafs Stickgas, nach Versuch 23, 0,496 Maafs = A. Nach Vers. 21 enthielten aber 0,50 Maafs Sauerstoffgas 0,4711 reines Gas, das übrige war Stickgas, und mithin betrug das Stickgas überhaupt 0,50 + 0,0289 = 0,5289 Maafs. Es ist demnach

$$x = \frac{0{,}496 - 0{,}044}{1 - 0{,}044} = 0{,}4728$$

welches sehr nahe übereinstimmt mit 0,4711.

Nach Versuch 24 beträgt die Absorption A = 0,501, und folglich ist

$$x = \frac{0{,}501 - 0{,}044}{1 - 0{,}044} = 0{,}478$$

welches nur um 0,0052 von 0,4711 abweicht.

Diese nahe Uebereinstimmung zeigt, daſs sich aus unserer Formel der Sauerstoffgehalt eines Gemengs aus diesem Gase und Stickgas sehr genau bestimmen lasse, und daſs demnach die Schwefelleber-Lösung ein sehr bequemes und genaues Mittel zur Analyse eines solchen Gemengs sey.

Auffallend ist es, daſs die Absorption in den Versuchen 25 bis 28 so ziemlich dieselbe ist, wie in den Versuchen 23 und 24, obgleich hiezu eine mit atmosphärischer Luft nicht geschüttelte Schwefelleber-Lösung genommen worden. Indeſs da dieselbe Lösung für diese 4 Versuche diente, so muſste sie sich nach und nach mit Stickgas sättigen, und es verschwindet daher das Auffallende, daſs die Absorption in Vers. 28 gerade so groſs ist, als in Vers. 24.

Der Werth von n läſst sich auch umgekehrt aus den Versuchen 1 und 2 ableiten, da der Gehalt der atmosphärischen Luft an Sauerstoffgas bekannt ist. Nach einem Mittel aus diesen beiden Versuchen ist nämlich:

$$n = \frac{0{,}2453 - 0{,}21}{0{,}79} = 0{,}0428$$

unter der Voraussetzung, daſs die Schwefelleber-Lösung nicht vorher mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden. Dieser Werth stimmt sehr nahe mit dem obigen überein. Auffallend ist es übri-

gens, daſs die Versuche 15 und 16 eine nur um ein unmerkliches gröſsere Absorption gegeben haben, obgleich doch hiezu eine Schwefelleber-Lösung gebraucht wurde, die vorher mit atmosphärischer Luft geschüttelt worden. Wahrscheinlich mag dieses seinen Grund darin haben, daſs zu den obengenannten Versuchen ein noch durch Phosphordämpfe verunreinigtes Stickgas angewendet wurde.

Die Versuche 3 bis 6 scheinen dafür zu sprechen, daſs eine vorher mit atmosphärischer Luft geschüttelte Schwefelleber-Lösung, (denn auch die Lösung, welche zu den Versuchen 3 und 4 gedient hatte, kann als solche betrachtet werden, da sie ja schon zu den Versuchen 1 und 2 gedient hatte) bloſs eine dem Sauerstoffgas entsprechende Absorption hervorbringe, indem die angegebenen Absorptionen ziemlich nahe mit 0,21 übereinstimmen. Dieſs ist also ganz in Uebereinstimmung mit de Marti; aber in Widerspruch mit den Versuchen mit dem künstlichen Gemenge aus Sauerstoff- und Stickgas, wo von dem letzteren allerdings auch verschluckt wurde.

Ich werde diesen Widerspruch bei nächster Gelegenheit durch eigene Versuche aufzuklären suchen.

2. Für das Wasserstoffgas

ist der Werth von n nach einem Mittel aus den Versuchen 10 und 11 gleich 0,15. Wenn daher ein Gemeng aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch Schwefelleber-Lösung zu analysiren ist: so ist unter der Voraussetzung, daſs die Lösung von

dem Wasserstoffgas im Gemenge desselben mit Sauerstoffgas eben so viel absorbirt, als es von demselben allein verschluckt

$$x = \frac{A - 0,15}{1 - 0,15} = \frac{A - 0,15}{0,85.}$$

Unter derselben Voraussetzung findet sich

3. für das ölerzeugende Gas

nach den Versuchen 17 und 18

$$x = \frac{A - 0,50765}{0,49235.}$$

4. Für das Kohlenoxydgas

nach den Versuchen 19 und 20

$$x = \frac{A - 0,06565}{0,93435.}$$

Versuche über die Coexistenz von Salzen, welche unverträglich mit einander zu seyn scheinen,

vom
Hofrathe Dr. Rudolph Brandes,
Oberdirektor des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland.

Die Analyse der Mineralwasser insbesondere hat schon mehrmals in ihren Resultaten Beispiele von der Coexistenz von Salzen dargeboten, welche unverträglich mit einander zu seyn schienen, indem nach der gewöhnlichen Wirkung der chemischen Anziehung diese Salze ihre Bestandtheile gegenseitig hätten ausgetauscht haben müssen. Es ist dieses vorzüglich da der Fall, wo kohlensaure Alkalien mit salz- und schwefelsauren Bittererden- und Kalksalzen zusammen vorkommen. Dafs nun diese Salze zersetzend auf einander wirken, ist keinem Zweifel unterworfen, aber eben so wenig ist es mehr zu bezweifeln und die folgenden Versuche werden es bestätigen, dafs eine grofse Menge Flüssigkeit die chemischen Anziehungsgesetze abändern, oder die Intensität der Anziehungsgröfse so schwächen könne, dafs in dieser grofsen Wassermenge Salze mit einander coexistiren können, ohne sich zu zersetzen,

welche in einer geringeren Menge Wasser allerdings unverträglich mit einander sind.

Die nun durch die Erfahrung evident bewiesene Wahrheit dieses Satzes wird die scharfsinnigen Bemerkungen Murrey's über die Constitution der Mineralwasser unterstützen. Nachstehend einige Versuche hierüber.

I. Verhalten des neutralen kohlensauren Natrons gegen schwefelsaure Bittererde.

1) Zehn Gran kohlensaures Natron wurden in fünf Unzen destillirten Wassers gelöst und eben so eine Lösung von schwefelsaurer Bittererde in demselben Verhältnisse bereitet.

Eine halbe Unze der ersten Auflösung wurde mit einer Unze der Lösung des Bittersalzes vermischt, wobei selbst nach einer Stunde weder Trübung noch Niederschlag sich zu erkennen gab. Erst als die Mischung zwischen 50° bis 60° R. erhitzt worden war, fand eine geringe Trübung und nachherige Absonderung von Flocken Statt. Es war aber dadurch noch nicht alle Bittererde abgesondert, denn als zu der von dem Niederschlage gesonderten Flüssigkeit etwas ätzende Kalilauge hinzugesetzt wurde, setzte sich noch Bittererde aus derselben ab.

2) In fünf Unzen Wasser wurden zwanzig Gran schwefelsaurer Bittererde gelöst. Eine Unze dieser Lösung wurde mit einer halben Unze der kohlensauren Natronlösung vermischt. Es erfolgte aber auch jetzt kein Niederschlag; erst beim Erhitzen trat eine Trübung und Absonderung von Bittererde ein.

3) Es wurden jetzt dreifsig Gran Bittererde in fünf Unzen Wasser gelöst, und zu einer Unze dieser Lösung wiederum eine halbe Unze der oben bemerkten Natronauflösung zugesetzt. Der Erfolg war wie in Nr. 2.

4) Eben so verhielt es sich, wenn die kohlensaure Natron-Menge in der gleichen Menge Wasser um das Doppelte vermehrt wurde, mit der Bittersalzlösung aus Nr. 3.

5) Von jedem Salze wurden jetzt 30 Gran in einer Unze Wasser gelöst. Zwei Drachmen der Natronlösung wurden mit einer halben Unze der Bittersalzlösung vermischt; sie gaben augenblicklich einen Niederschlag.

Es blieb nun zu erforschen übrig, bei welcher Concentration der Lösung in gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung beider Salze bewirkt wurde.

Es wurden daher:

6) zwanzig Gran eines jeden Salzes in einer Unze Wasser gelöst. Zwei Drachmen jeder Auflösung mit einander vermischt, gaben augenblicklich einen weifsen Niederschlag.

7) Als nun 15 Gran von jedem Salze ebenfalls in einer Unze Wasser gelöst, und beide Lösungen mit einander vermischt wurden, entstand ebenfalls eine Trübung, doch zeigte sich diese erst nach einigen Minuten.

8) Als derselbe Versuch mit Salzlösungen wiederholt wurde, welche in einer Unze Wasser 10 Gran der Salze enthielten, war Anfangs gar keine Trübung zu bemerken, erst fast nach einer halben Stunde stellte sich dieselbe ein.

9) Als jetzt nur 5 Gran jedes Salzes in einer Unze Wasser gelöst worden waren und diese Lösungen mit einander vermischt wurden, war selbst nach einer Stunde noch keine Trübung entstanden; erst bei starkem Erwärmen der Auflösung zeigte sich diese.

10) Eben so verhielt es sich, wenn in einer Unze Wasser 6 Gran Salz aufgelöst waren. Es erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung, aber beim Erwärmen trat sie hier augenblicklich ein.

11) Es wurden jetzt, um den Punkt noch genauer bestimmen zu können, bei welcher Concentration die Zersetzung der Salze statt finde, Lösungen derselben bereitet, welche in einer Unze 8 Gran enthielten. Als diese mit einander vermischt wurden, entstand nach Verlauf einer kleinen Stunde eine deutliche Trübung.

Diese Versuche nun beweisen deutlich, dafs in einer grofsen Menge Wasser beide Salze unzersetzt existiren können. Der Punkt der Verdünnung beider Salzlösungen, wo eine gegenseitige Zersetzung eintritt, scheint der zu seyn, wenn in einer Unze Wasser 7 bis 8 Gran des kohlensauren Natrons und eben so viel der schwefelsauren Bittererde enthalten sind. Man wird daher nicht mehr die Meinung weiter bekämpfen können, dafs durch grofse Mengen Auflösungs-Flüssigkeiten die Intensität der chemischen Anziehung nicht nur bedeutend geschwächt, sondern auch im Verhältnifs der Verdünnung zuletzt = 0 werden könne.

II. Verhalten des neutralen kohlensauren Natrons gegen salzsauren Kalk.

1) Dreifsig Gran salzsaurer Kalk und eben so viel kohlensaures Natron wurden, jedes Salz für sich, in einer Unze Wasser gelöst. Zwei Drachmen der salzsauren Kalkauflösung mit einer Drachme kohlensaurer Natronauflösung vermischt gaben augenblicklich einen reichlichen Niederschlag.

2) Eben so verhielt es sich, wenn in einer Unze 10, 5, $2\frac{1}{2}$ und 1 Gran der Salze gelöset waren und die Lösungen beider Salze in den oben angezeigten Verhältnisse zusammengemischt wurden.

3) Ein deutlicher Niederschlag entstand noch, wenn die Unze der Lösungen genannter Salze nur $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Gran derselben enthielten, ja es fand noch eine sehr sichtbare Trübung Statt, wenn eine Unze Wasser nur $\frac{1}{8}$ Gran der Salze aufgelöst enthielt und beide Lösungen in den oben angezeigten Verhältnissen gemischt wurden.

Nach diesen vorstehenden Versuchen möchte man denn wohl annehmen können, dafs bei einer solchen Verdünnung, wo 1 Theil salzsaurer Kalk gegen 3839 Theile Wasser kommt, noch eine Zersetzung beider Salze Statt findet.

Um den Gegenstand bis aufs äufserste zu verfolgen, wurde nun noch eine Auflösung gemacht, welche $\frac{1}{32}$ Gran von jedem Salze in einer Unze Wasser enthielt. Jetzt war keine Trübung mehr wahrzunehmen. Selbst als die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt worden, sich nachher abgekühlt und über eine Stunde ruhig gestanden hatte, zeigte sich keine Zersetzung. Sie trat auch nicht ein, als noch $\frac{1}{2}$ Gran

kohlensaures Natron in einer Drachme Wasser gelöst, der Salzmischung hinzugefügt wurde; die Flüssigkeit blieb hell und war nicht im mindesten getrübt. Als aber zu derselben Kali oxalicum gesetzt wurde, entstand eine sehr sichtbare Trübung.

Ein gleicher Erfolg ergab sich, wenn $\frac{1}{32}$ bis $\frac{1}{16}$ Gran der Salze unter gleichen Wasserverhältnissen der gegenseitigen Reaction ausgesetzt wurden. Es geht daraus hervor, daſs wenn die Verdünnungen beider Salzlösungen einen Punkt erreicht haben, wo gegen 1 Theil der Salze 6 bis 7000 Theile Wasser kommen, keine Zersetzung derselben eintritt.

Es steht also, da kohlensaurer Kalk 16000 Theile Wasser zur Lösung bedarf, dieses Verschwinden der Zersetzung bei 6 bis 7000 Theilen Wasser mit der Löslichkeit des kohlensauren Kalks nicht in directer Verbindung, und kann nicht davon abhangen.

III. Das Verhalten des salzsauren Kalks zur schwefelsauren Bittererde.

1) Zwanzig Gran salzsaurer Kalk wurden in einer Unze Wasser gelöst und eine nach diesen Mengen gleiche Lösung von schwefelsaurer Bittererde bereitet. Es war kein Niederschlag zu bemerken; als aber die Flüssigkeit etwas erwärmt wurde, trat die Zersetzung ein.

2) Zwei Salzlösungen, welche in der Unze nur 15 Gran jedes Salzes enthielten, blieben bei ihrer Vermischung ganz klar und es bedurfte einer stärkern Erwärmung wie in 1, ehe ein Niederschlag erfolgte.

3) Enthielt die Unze Wasser nur 10 Gran der Salze, so wurde ein ähnliches Resultat erhalten, als aber

4) nur 5 Gran Salz sich in jeder Unze Wasser gelöst befanden, blieb die Flüssigkeit nicht nur in der Kälte ganz hell, sondern auch bei starkem Erhitzen fand keine Trübung mehr Statt. Derselbe Erfolg trat ebenfalls ein, wenn nur 2½ Gran der Salze sich in einer Unze Wasser befanden.

Wenn 40 Gran schwefelsaurer Bittererde sich in einer Unze Wasser befanden, die salzsaure Kalklösung eben so concentrirt war und beide Lösungen mit einander vermischt wurden, so blieb die Mischung 10 Minuten lang hell, dann aber begann sie sich zu trüben und nach und nach einen Niederschlag abzusondern. Aus mehrern andern auf ähnliche Weise angestellten Versuchen ergab sich, daſs der Punkt der Zersetzung eintritt, wenn zwischen 35 bis 40 Gran der in Rede stehenden Salze in einer Unze Wasser sich aufgelöst befinden.

Diese Versuche beweisen demnach, daſs in selbst noch ziemlich concentrirten Lösungen salzsaurer Kalk und schwefelsaure Bittererde einige Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur ohne sich gegenseitig zu zersetzen, zusammen bestehen können.

IV. Das Verhalten des salzsauren Baryts gegen neutrales kohlensaures Natron.

1) Um zu sehen, wie sich salzsaurer Baryt gegen neutrales kohlensaures Natron verhalte, wurde zuerst, um die Grade der Trübung gehörig vergleichen zu können, eine Auflösung von 1 Gran basischen koh-

lensauren Kali's in 2000 Gran-Wasser gemacht und dieser salzsaure Barytauflösung hinzugesetzt. Es entstand dadurch, wie zu erwarten war, ein bedeutender Niederschlag.

2) Jetzt wurde 1 Gran neutralen kohlensauren Natrons in 100 Th. Wasser gelöst. In dieser Flüssigkeit brachte die Barytsalzlösung einen dem in 1 benannten fast gleichen Niederschlag hervor.

3) 1 Gran des Natroniumsalzes in 500 Theilen Wasser gelöst, gab eine kaum merkliche Trübung. Nach einer Viertelstunde erst zeigte sich am Boden des Glases ein geringer Absatz und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete sich ein dünnes weifsliches Häutchen.

4) Stieg die Verdünnung bis zu 1000 Theilen Wasser, so erschien erst nach einer halben Stunde eine kaum erkennbare Spur ausgeschiedenen kohlensauren Baryts am Boden des Glases.

5) Stieg aber die Verdünnung bis zu 2000 Theilen, so konnte man selbst nach einer Stunde keine Trübung mehr wahrnehmen, ohnerachtet in dieser Flüssigkeit durch Schwefelsäure noch ein ansehnlicher Niederschlag bemerkt wurde.

6) Werden die Auflösungen der beiden in Rede stehenden Salze im concentrirten Zustand mit einander vermischt, so bieten sie in so fern ein angenehmes Schauspiel dar, als von dem sich gehörig abgelagert habenden Niederschlage eine Menge kleine Gasbläschen aufsteigen.

Auch bei diesen Salzen wird man also eine Bestätigung des oben ausgesprochenen Satzes finden.

Analyse des xanthogensauren Kalis und der Xanthogensäure;

vom
Dr. Will. Christoph Zeise,
Professor der Chemie auf der Universität zu Copenhagen.

(Aus dem Manuscripte des Verfassers übersetzt von F. H. Hecker.)

In einer frühern Abhandlung habe ich die Umstände angeführt, unter denen die besondere Schwefelverbindung entsteht, welcher ich den Namen Xanthogensäure gab, und ihre Eigenschaften und einen Theil ihrer Verbindungen beschrieben. In Betreff der Zusammensetzung des Salzes, welches diese Säure mit Kali giebt, habe ich gezeigt, daſs es, auſser den Bestandtheilen des Alkali, noch Schwefel, Kohlenstoff und Brint (Wasserstoff) enthält.

Bei Untersuchung der Wirkung zwischen Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Alkohol fand ich, daſs hier nicht, wie wenn Kali statt des Ammoniaks angewandt wird, Xanthogensäure, sondern gleichzeitig zwei andere Verbindungen entstehen, die von der Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Ammoniaks und des Schwefelkohlenstoffes herrühren. Diese Wirkung scheint einerseits der zu gleichen, welche der Schwefelkohlen-

stoff mit einer wässerigen Kaliauflösung zeigt *); ist aber von ganz anderer Art, wenn statt der wässerigen alkoholische Kaliauflösung angewandt wird, weil, welches bald noch näher auseinander gesetzt werden soll, hier kein andres Produkt gleichzeitig entsteht, aufser der Xanthogensäure. Eine strenge Analyse des xanthogensauren Kalis und der Xanthogensäure selbst glaubte ich müsse am besten aufklären, was bei deren Bildung vorgeht. Das Resultat meiner Untersuchung wird zeigen, dafs meine Erwartung gegründet war.

§. 1.

Das xanthogensaure Kali scheint kein Krystallisationswasser zu enthalten; denn wenn dasselbe, nachdem es an der Luft bei gemeiner Temperatur gut getrocknet war, (welches sehr schnell geschieht) unter die Glocke der Luftpumpe mit Calciumchlorid gebracht wurde, so zeigte es, selbst nach Verlauf mehrerer Tage, einen so unbedeutenden Verlust an Gewicht, dafs man keinen Augenblick Bedenken zu tragen hat, denselben blos anhangendem Wasser zuzuschreiben.

§. 2.

Einige vorläufige Versuche hatten mich belehrt, dafs das xanthogensaure Kali bei gemeiner Temperatur von trockenem salzsauren Gas leicht zersetzt wird, und zwar so, dafs sich flüchtige Stoffe bilden, während Kaliumchlorid zurück bleibt. Dieses

*) S. meine Abhandlungen über die Xanthogensäure u. s. w. in diesem Jahrb. B. VI. 6. und über die Wirkungen zwischen Ammoniak, Schwefelkohlenstoff u. s. w. B. XI. 171.

Verhalten gab mir die Art und Weise an, die Menge des Kaliums in dem Salze zu bestimmen, welches mir weit weniger Fehler veranlassen zu können schien, als die Zersetzung auf nassem Wege durch Salz- oder Schwefelsäure, oder die Zersetzung des Salzes durch Verbrennung desselben in freier Luft.

Ich verfuhr bei der Analyse auf folgende Art. In eine etwas gebogene Röhre, die zuvor gewogen war, brachte ich auf gewöhnliche Art getrocknetes xanthogensaures Kali, und bestimmte das Gewicht desselben. Hierauf brachte ich das Salz bis zu dem höchsten Grade der Trockenheit durch Hülfe der Luftpumpe und des Calciumchlorids und zwar auf die Art, daſs die Röhre, welche das Salz enthielt, in Verbindung gesetzt wurde mit einer weitern Röhre, welche mit dem Austrocknungsmittel gefüllt und mit der Luftpumpe verbunden war; worauf ich wiederum das Gewicht bestimmte. Nun wurde die bogenförmige Röhre, die auf der einen Seite mit einer weitern Röhre, welche Calciumchlorid enthielt, und mit dem Gefäſse, woraus salzsaures Gas entwickelt werden sollte, in Verbindung stand, auf der andern Seite mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden, woran sich eine in Quecksilber gehende Ableitungröhre befand.

Als alles so vorgerichtet war, wurde das salzsaure Gas langsam zugeleitet. Die Wirkung gab sich schnell dadurch zu erkennen, daſs das Salz, welches zuvor, wie gewöhnlich, etwas gelblich aussah, eine schneeweiſse Farbe annahm, und ein Ansehen erhielt, als wäre es mit einem Oel befeuchtet.

Bald darauf erwärmte sich die Röhre merklich; es entwickelte sich zu gleicher Zeit Luft, und in der Vorlage, welche während der Arbeit abgekühlt wurde, sammelte sich mehr und mehr von einem ungefärbten, durchsichtigen, öligflüssigen Körper. Im Anfange enthielt die Luft wenig oder nichts von Salzsäure; späterhin war sie eine Mischung von Salzsäure und einer Luftart, welche sich nicht durch Wasser verdichten liefs; zuletzt kam blofses salzsaures Gas. Nun nahm die erhöhete Temperatur der Masse ab, und die Zersetzung war vollendet.

Um das ölartige Fluidum fortzuschaffen, welches noch in der Masse war, erwärmte ich unter beständigem Zuströmen von salzsaurem Gas allmälig die bogenförmige Röhre, zuerst während sie noch mit der Vorlage in Verbindung und dann wieder als diese abgenommen war. Als die Temperatur bis zum Glühen stieg, erhob sich etwas von schwefelartigem Ansehen, aber in sehr geringer Quantität, und die Farbe der Masse wurde sogleich etwas graulich. Nachdem die bogenförmige Röhre ganz von dem übrigen Apparate getrennt war, erhitzte ich sie wieder bis zur beginnenden Glühhitze, in der Absicht nämlich, um das Schwefelartige auszutreiben, und so viel wie möglich durch die nun einströmende atmosphärische Luft die Spuren von Kohle zu verbrennen, der ich die grauliche Farbe zuschrieb: auch wurde nun die Masse auf der Oberfläche wieder hell. Ich bestimmte hierauf das Gewicht dieser Masse. Sie war reines Kaliumchlorid (enthielt z. B. kein schwefelsaures Kali) blofs gemischt mit einer höchst unbedeutenden Menge einer grauschwar-

zen kohlenartigen Masse, welche bei der Auflösung des Chlorids im Wasser zurückblieb.

Die Luft, welche sich bei diesem Procefs entwickelt, wird, wie schon bemerkt, wenig oder gar nicht vom Wasser eingesaugt, und kann folglich leicht von der Salzsäure geschieden werden, wenn diese mit ihr in Gesellschaft vorkommt. Sie ist übrigens brennbar, und setzt Schwefel in grofser Menge bei der Verbrennung ab, wenn sie nicht mit viel atmosphärischer Luft gemischt ist.

Die ölartige Flüssigkeit hat einen besondern sehr starken Geruch, welcher indefs mit dem Geruche nach Salzsäure gemischt ist, selbst nachdem sie ziemlich lange Zeit und stark in freier Luft erwärmt wurde, so dafs dieser Geruch nicht blofs anhangender Salzsäure zugeschrieben werden zu können scheint. Sie färbt, selbst nachdem sie eine Zeit lang erwärmt wurde, Lackmuspapier sehr stark roth. Sie ist entzündbar, und brennt mit einer grünlichen Farbe. Mit Wasser gemischt wird sie milchig, von Weingeist aber wird sie aufgelöst. Wenn sie bei schwacher Wärme abgedampft wird, giebt sie eine geringe Menge einer festen Masse von schwefelartigem Ansehen.

Auf die oben angeführte Weise erhielt ich in einem Versuche aus 3,98 Grm. xanthogensaurem Kali 1,87 Grm. Kaliumchlorid, welches in 100 Theilen Salz 46,985 Chlorid anzeigt, entsprechend 24,683 Kalium. In einem andern Versuche gaben 4,175 Grm. xanthogensaures Kali, 1,913 Grm. Kaliumchlorid, welches 24,0713 Kalium auf 100 Theile Salz beträgt. Beim Verwandeln des xantho-

gensauren Kalis in schwefelsaures Kali, durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure in einem Platinatiegel, gaben 0,98 Grm. von jenem Salze 0,5 Grm. schwefelsaures Kali, welches nur 22,9092 Kalium auf 100 Theile xanthogensaures Kali anzeigt. Es war aber auch in die Augen fallend, dafs bei dieser Behandlungsart etwas verloren ging, nämlich durch Verspritzung während die flüssige Masse erwärmt wurde.

§. 3.

Die Menge des Schwefels in dem xanthogensauren Kali suchte ich dadurch zu bestimmen, dafs ich ihn gradezu vermittelst rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelte. Die Wirkung ist hier überaus heftig, und es trifft leicht, dafs etwas von dem Salze in Brand geräth. Man mufs das Salz in sehr geringen Portionen zusetzen, die Säure mufs in einer sehr geräumigen besonders hohen Flasche eingeschlossen seyn, und im concentrirten Zustande angewandt werden. Ohne dieses mifsglückt der Versuch gänzlich. Man erkennt leicht, ob die Säure in hinlänglicher Menge angewandt ist, daran, dafs sie nach Zusatz alles Salzes ihre Klarheit behält. Wenn man das Salz hinzugethan hat, mufs die Mischung, 30 bis 40 Stunden stehen und dabei von Zeit zu Zeit erwärmt werden. Man kann darauf Wasser zugiefsen, ohne dafs die Flüssigkeit nur im geringsten unklar wird, und in diesem Falle ist die Zersetzung vollendet, so dafs man nun zur Fällung mit Bariumchlorid schreiten kann. Hat man die Mischung vor dem Zusatze des Wassers nicht hinlänglich digerirt, oder ist die Säure gleich vom An-

fang an nicht stark genug gewesen, so scheidet sich gleich ein ölartiger Körper ab, der sich nicht zersetzen läfst ohne bedeutenden Verlust an Schwefel.

Durch die angegebene Verfahrungsart erhielt ich aus 2,808 Grm. xanthogensaurem Kali, 7,744 geglüheten schwefelsauren Baryt, welches 38,048 Schwefel auf 100 Theile xanthogensaures Kali beträgt. Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht eines Grundtheils Kalium und 8 Grundtheilen Schwefel ist wie 979,83 : 1609,28, oder wie 24,683 (die oben erhaltene Menge von Kalium auf 100 Theile xanthogensaurem Kali) : 40,5395. Ein Verlust von ungefähr $\frac{1}{20}$ Schwefel bei einer Verfahrungsart, wie die angeführte, ist keinesweges auffallend; denn es ist nicht zu vermeiden, selbst bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaſsregeln, daſs etwas bei der heftigen Einwirkung der Salpetersäure verloren geht. Auch werden wir in der Folge, durch Zusammenstellung aller hierher gehörenden Umstände erfahren, daſs der Verlust wahrscheinlich etwas gröſser gewesen sey. Aber in jedem Falle hat das Resultat von dem angeführten Versuche es wahrscheinlich gemacht, daſs das Verhältniſs zwischen Kalium und Schwefel in dem xanthogensauren Kali nach Grundtheilen wie 1 : 8 ist. Denn jene Methode muſste nothwendig zu wenig geben, obgleich jedoch die Umstände bei derselben keinen so bedeutenden Verlust anzunehmen erlauben, wie er seyn müſste, wenn das Salz mehr als 8 stöchiometrische Verhältniſstheile Schwefel enthielte.

Um dieses indeſs näher zu prüfen, war es nothwendig eine Verfahrungsart anzuwenden, wobei

man versichert seyn könnte, daſs das Salz ohne Verlust von Schwefel zersetzt werde. Dieses habe ich gefunden, ist der Fall, wenn das Salz auf passende Weise mit metallischem Kupfer erhitzt wird. Ich erhielt auf diese Art eine Luft, welche nicht die geringste Spur von Schwefel enthielt, aber eine Mischung zu seyn schien von Brint (Hydrogen) Kohlenoxyd und gekohltem Brint (kohlenstoffhaltigem Wasserstoffgas). Der Schwefel zugleich mit dem Kali und dem gröſsten Theile des Kohlenstoffs blieben folglich zurück, ersterer, versteht sich, mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer vereint.

Ich führte im Ganzen genommen die Analyse so aus:

In eine Glasröhre, die an dem einen Ende verschlossen war, brachte ich eine genaue Mischung von einer bestimmten Menge xanthogensaurem Kali und sehr fein gepulvertem Kupfer, welches durch Fällung von schwefelsaurem Kupfer mit Eisen *) erhalten worden war. Auf diese Mischung brachte ich eine groſse Menge von demselben Kupfer. Ich legte nun die Röhre in den Reverberir-Ofen und brachte eine Ableitungsröhre an, welche in Quecksilber ging. Im Anfange erhitzte ich bloſs den vordersten Theil der Röhre, welcher nur Kupfer enthielt. Als die Temperatur hier der Glühhitze nahe war, erwärmte ich nach und nach den übrigen Theil der Röhre, bis auch dieser glühte, und erhielt fast die

*) Um das Kupfer ganz frei von Protoxyd zu erhalten, wurde dasselbe erst, nachdem es getrocknet war, in einer Porcellanröhre unter starker Glühhitze einem Strome von Wasserstoffgas ausgesetzt.

ganze Röhre im Glühen, bis die Luftentwickelung aufgehört hatte. Die Masse in der Röhre behandelte ich darauf mit verdünnter Salpetersäure, worauf eine schwarze Masse zurück blieb. Wenn nun die zurückbleibende Masse nichts andres enthalten hätte, als Schwefel und Kohlenstoff, so hätte ich auf diese Art das Gewicht für den gröſsten Theil von dem Kohlenstoffe des Salzes finden können (denn auch das sich entwickelnde Gas enthielt natürlich etwas davon.) Grade in dieser Absicht hatte ich die Säure in einem ziemlich verdünnten Zustande angewandt, um nämlich einer leicht möglichen Eltung (Oxydation) und dadurch erfolgendem Verlust von Kohlenstoff entgegen zu kommen. Da ich aber später auch noch Kupfer in jener Masse fand, so lieſs sich nichts über die Menge des Kohlenstoffs bestimmen, weil es ungewiſs war, in welchem Zustande sich daſs Kupfer befand, wie viel davon z. B. in Verbindung mit Schwefel, und wie viel im eltigen (oxydirten) Zustande war.

Um das Gewicht des Schwefels zu erhalten, der sich in jener Masse befand, welche nach der Behandlung mit Salpetersäure zurückblieb, verbrannte ich sie mit Hülfe des Salpeters auf die in den Ann. de Chimie et de Physique T. 16. S. 434 bei der Analyse des Pulvers angegebene Art. *) Ich misch-

*) Bei einigen vorläufigen Versuchen mit Mischungen von Schwefel und Kohlenpulver, fand ich, daſs hier nur die eine Vorsichtsmaſsregel zu beobachten ist, nämlich, daſs man die Mischung nicht zu plötzlich erhitzt. Wirft man die Masse in einen schon im Voraus bis zum Glühen erhitzten Tiegel, so bemerkt man stets schwefelsauren Geruch.

te nämlich die Masse erst mit 4 Theilen kohlensaurem Kali, dazu fügte ich 7 Theile Salpeter, und endlich 16 Theile abgeknistertes Kochsalz: jeder dieser Zusätze war chemisch rein und schon vorläufig im gepulverten Zustande. Diese Mischung brachte ich in einer Platinaschale über Feuer. Als die Verbrennung vollendet war, behandelte ich die Masse mit Wasser, und die nun mit Salpetersäure übergossene Auflösung wurde mit geglühetem salzsauren Baryt gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt, und zu diesem Antheile schwefelsauren Baryts die geringe Menge des zuvor durch die salpetersaure Kupferauflösung entstandenen Niederschlags gesetzt, worauf ich das Gewicht des Ganzen bestimmte.

2,267 Grm. xanthogensaures Kali gaben auf diese Weise 6,8572 Grm. geglüheten schwefelsauren Baryt. Dieses beträgt auf 100 Theile xanthogensaures Kali 302,48 schwefelsauren Baryt, und darin sind 41,73 Schwefel. Zufolge des oben erwähnten sollte ich nur 40,54 Schwefel auf 100 Theile Salz erhalten haben, nach der Voraussetzung, daſs es 8 Grundtheile Schwefel gegen einen Grundtheil Kalium enthält und natürlich auch zugleich in der Voraussetzung, daſs die Menge Kalium, welche der erste Versuch gegeben hat, vollkommen richtig ist. Aber wir werden weiter unten, nach Erwägung aller Umstände zusammen genommen, erfahren, daſs die Menge von Kalium in 100 Theilen xanthogensauren Kali höchst wahrscheinlich 26,725 statt 24,683 beträgt und dann bekommen wir durch Annahme jener

Zahl für einen Grundtheil Kalium, auf 8 Grundtheile Schwefel die Zahl 43,893.

Das auf verschiedne Weise gefundne Verhältnifs von Kalium und Schwefel in dem xanthogensauren Kali nähert sich also dem Verhältnisse der Grundtheile 1 : 8 so sehr, dafs man kaum in Zweifel seyn kann, es so anzunehmen.

§. 4.

Wir kommen nun zur Untersuchung der relativen Menge von Kohlenstoff in dem Salze, worüber wir auf die eben erwähnte Weise etwas zu bestimmen, aufser Stand sind.

Schon vor mehr als 2 Jahren versuchte ich das xanthogensaure Kali durch Kupferoxyd zu verbrennen, in der Absicht, dadurch auf einmal die Menge Kohlenstoff, Schwefel und Brint (Hydrogen) zu finden. Ich stiefs aber damals auf einige Schwierigkeiten, welche mich bewogen, andere Methoden auszusinnen. Als ich indefs nachher die Sache wieder vornahm, weil mir jene Verfahrungsart zur Bestimmung der Menge des Kohlenstoffs nöthig schien, und ich mich durch einige Wiederholungen mit den besondern Umständen, die hier eintreten, vertraut machte, fand ich, dafs das Mengenverhältnifs von Kohlenstoff sich mit grofser Sicherheit auf diese Weise bestimmen lasse; vielleicht hätte ich sie auch zur Bestimmung der Menge des Schwefels benutzen können.

Ich habe in meiner angeführten frühern Abhandlung ausführlich auseinander gesetzt, dafs das

xanthogensaure Kali, so wie alle xanthogensauren Salze, eine Luft und ein flüchtiges Oel bei einer nur wenig erhöhten Temperatur geben, welche weit geringer seyn kann, als die, bei welcher das Kupferoxyd darauf einwirkt. Um einer zu zeitigen Wärmezuleitung zu entgehen, würde es gut seyn, den Versuch auf die Art anzustellen, daſs das Salz in eine Retorte gebracht würde, die mit einer Röhre verbunden wäre, welche das Kupferoxyd enthält und durch einen Ofen gelegt ist. Die zurückbleibende schwarze Masse könnte dann gut ausgeglüht und nachher besonders analysirt werden. Da aber das Xanthogenöl sehr stark an Kork, Caoutchouc und dergl. hängen bleibt, deren Berührung mit demselben man auf eine solche Art nur schwierig entgehen kann: so würde nothwendig ein bedeutender Verlust entstehen. Ich muſste deshalb das Salz mit dem Oxyd in ein und dieselbe Röhre bringen, und da ich glaubte wahrgenommen zu haben, daſs das Kali, ungeachtet viel Schwefelsäure zu gleicher Zeit mit der Kohlensäure gebildet war, doch etwas von dieser letzteren zurückhält, so setzte ich auſserdem etwas Boraxsäure zu.

Der Versuch hat mir befriedigende Resultate bei folgender Verfahrungsart gegeben: Ich mischte genau eine bestimmte Menge xanthogensaures Kali zuerst mit einer Mischung, bestehend aus einem ziemlichen Theile geschmolzener sehr fein gepulverter Boraxsäure und etwas Kupferoxyd *), und dann

*) Durch Zusammenreibung des xanthogensauren Kalis blos mit Boraxsäure bemerkt man sogleich einen starken Geruch nach Xanthogensäure, welcher bei dem Zusatze

mit einer grofsen Menge Oxyd. *) In eine Glasröhre, die an dem einen Ende verschlossen war, brachte ich zuerst eine Lage reines Kupferoxyd von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll Höhe, darüber jene Mischung, und darauf wieder eine Lage reines Oxyd, ungefähr 6 Zoll hoch. Die erste Lage war dazu bestimmt, das von der schmelzenden Masse aufzunehmen, was sich vielleicht in dem hintersten Theile der Röhre sammeln könnte, bevor die Verbrennung vollendet war. Die Verbrennungsröhre wurde nun, nachdem sie mit einer weitern mit Calciumchlorid (geglühten salzsauren Kalk) erfüllten Röhre und diese wieder mit einer Ableitungsröhre in Verbindung gesetzt war, in einen Ofen mit Schirm (Reverberirofen) gelegt, so dafs ein Antheil des Oxyds in dem verschlossenen Ende der Röhre aus dem Ofen hervorragte. Ueber die Mündung der Ableitungsröhre wurde eine Glocke gestellt, die mit Quecksilber angefüllt war. Der vorderste Theil der Röhre, welcher nur Oxyd enthielt, und über welcher der Schirm (die Kuppel)

von Kupferoxyd in denjenigen verwandelt wird, welcher das xanthogensaure Kupferoxyd auszeichnet. — Durch Anwendung des xanthogensauren Kupferoxyds zur Analyse hätte freilich der Zusatz von Boraxsäure entbehrt werden können; da aber der übrige Theil der Arbeit mit dem letztern vorgenommen war, so war es natürlicherweise am besten dasselbe auch bei der Untersuchung der Menge des Kohlenstoffs anzuwenden.

*) Das Kupferoxyd war auf trocknem Wege zubereitet, und wurde jedes Mal zuvor in einem Platintiegel geglüht; eben so hatte ich im Ganzen jede Vorsichtsmafsregel beobachtet, um das Hinzukommen irgend eines Körpers abzuwehren, welcher auf die Menge von Kohlensäure Einflufs haben könnte.

gestellt war, wurde anfangs allmälig bis zum Glühen erhitzt, und erst als dieses geschehen war, wurde eben so der übrige Theil der Röhre mehr und mehr erwärmt. Diefs wurde fortgesetzt, bis die Luftentwickelung, bei ziemlich starkem Glühen der ganzen Röhre, aufgehört hatte. *)

Als die Verbrennung auf diese Art vollendet war, mafs ich einen Antheil von der dabei erhaltenen Luft ab, brachte etwas befeuchtetes braunes Bleioxyd hinzu, welches in einem ganz kleinen an der Lampe geblasenen Glas enthalten, dessen Oeffnung mit Blase überbunden und unten mit einem Eisendraht in Verbindung gesetzt war, durch welchen es sich in die Glocke bringen liefs. Die Absicht hierbei war nämlich, das schwefeligsaure Gas fortzuschaffen, von dem sich etwas konnte entwickelt haben. Da aber das Gefäfs nach Verlauf von mehr als 24 Stunden herausgenommen wurde, zeigte sich so gut wie keine Verminderung in dem Volumen der Luft. **) Hierauf mafs ich eine andere Portion von der Luft ab, und brachte in dieselbe ebenfalls durch Hülfe jenes kleinen Gefäfses, etwas krystallisirtes nur wenig angefeuchtetes Kalihydrat. ***) Als dieses

*) Will man hier Eisenstäbe oder Eisendraht anwenden, um der Senkung des Glases vorzubeugen, so kann diefs nur an dem vordersten Theile der Röhre geschehen, da es sonst unvermeidlich ist, dafs die Hitze zu zeitig zur Mischung geleitet wird.

**) Auch habe ich mich bei einigen Versuchen durch den Geruch überzeugt, dafs die Verbrennung sich hier recht gut so leiten läfst, dafs keine schwefelige Säure dabei gebildet wird.

***) Bei dieser Verfahrungsart kann, wie sich leicht denken läfst, die durch das kleine Gefäfs in die Glocke ge-

nichts mehr einzusaugen schien, wurde das Gefäſs herausgenommen, die zurückgebliebene geringe Menge von Luft wieder gemessen, und untersucht. In den Versuchen, woraus ich hier nur das Resultat ziehe, war diese zurückgebliebene Luft nichts anders als atmosphärische (in einem einzigen Versuche zeigte sie sich brennbar, und war dann vermuthlich mit etwas Kohlenoxyd gemischt).

Das Volumen der zurückbleibenden atmosphärischen Luft, muſste nothwendig gleich groſs seyn mit der des in den Röhren zurückgebliebnen kohlensauren Gases plus dem Volumen des nach der erfolgenden Abkühlung der Röhren hinauf gestiegnen Quecksilbers; so daſs ich folglich alle in der Glocke aufgesammelte Luft minus jenem Volum des Quecksilbers betrachten konnte als das Maaſs der durch die Verbrennung erzeugten Kohlensäure.

In zwei Versuchen dieser Art schien alles sehr glücklich gegangen zu seyn. In dem einen derselben gaben 0,52 Grm. xanthogensaures Kali 156 Cubiccentimeter Kohlensäure, berechnet für einen Barometerstand von 0m,76 und 0° Wärme, welche an Gewicht beträgt 0,30796 Grm., wenn nämlich ein Litre Kohlensäure, nach Biot's und Arago's Versuchen = 1,9741 Grm. gesetzt wird. Nun enthalten 275,33 Gewichtstheile Kohlensäure, 75,33 Kohlenstoff, folglich wird von 0,52 xanthogensaurem Kali erhalten eine Menge Kohlensäure, welche 0,084257 Kohlenstoff beträgt, und dieses macht nun

---

brachte atmosphärische Luft keine Folgen haben, weil durch die Herausnahme des Gefäſses eben so viel Luft herausgebracht wird.



auf 100 Theile xanthogensaures Kali 16,203 Kohlenstoff. In dem andern Versuche gaben 0,63 Grm. xanthogensaures Kali 203 Cubiccentimeter kohlensaures Gas, berechnet für oben angeführten Druck und Temperatur, welches auf 100 Theile Salz 17,403 Kohlenstoff beträgt. Durch Annahme der Mittelzahl für diese zwei Versuche bekommen wir 16,803, und das ist das Gewicht für den Kohlenstoff in 100 Theilen Salz.

Wenn der Schwefel, welchen wir für 100 Theile xanthogensaures Kali (41,78) gefunden haben, nur mit der Menge Kohlenstoff verbunden war, die er als Schwefelkohlenstoff bei sich führte, so sollten wir nur erhalten 7,8135 Theile Kohlenstoff auf 100 Theile Salz, weil der Schwefelkohlenstoff eine Verbindung ist von einem Grundtheil Kohlenstoff = 75,33 + 2 Grundtheilen Schwefel = 402,32. Bei der Bildung des Xanthogensalzes ist also mehr Kohlenstoff hinzugekommen, und wie es scheint gerade ein so großer Antheil als zuvor in dem angewandten Schwefelkohlenstoff war. Hieraus folgt also, daß das Verhältniß der Grundtheile zwischen Schwefel und Kohlenstoff in dem xanthogensauren Kali ist wie 1 : 1, oder, in Hinsicht auf das oben angeführte, wie 8 : 8. Die bei den Versuchen erhaltenen Quantitäten von Kalium, Schwefel und Kohlenstoff, auf 100 Theile xanthogensauren Kalis, geben zusammen 82,616; es bleiben also übrig 16,783.

§. 5.

Die Erscheinungen, welche sich bei der trockenen Destillation des xanthogensauren Kali dar-

bieten, zeigen, dafs es Brint (Hydrogen) und Elt (Oxygen) enthält, weil sich aus demselben Schwefelbrint (Hydrothionsäure) und Kohlensäure entwickelt *). Dies wird aufserdem noch durch die

*) Bei einem Versuche über die Zersetzung des Salzes durch Wärme, glaubte ich wahrgenommen zu haben, dafs sich beim Anfange der Wirkung einzig und allein kohlensaures Gas entwickelt, welches erst, wenn die Masse begonnen hat aus dem Rothen ins Schwarze überzugehen, mit schwefelbrintigem (hydrothionsaurem) Gas gemischt ist. Der besondere Geruch, welchen die Luft von Anfang bis zu Ende hat, mufs ohne Zweifel beigemischtem Dampf von Xanthogenöl zugeschrieben werden. Bei der ganzen Zersetzung scheint sich bei weitem nicht so viel Kohlensäure zu bilden, als erscheinen sollte, wenn alles Elt (Oxygen) des Kali zur Bildung derselben angewandt würde; so dafs folglich auch das Xanthogenöl Elt (Oxygen) enthalten mufs. Die Menge des entwickelten Schwefelbrints (Schwefelwasserstoffs) scheint so gering zu seyn, dafs es nicht mehr als einen Verhältnifstheil von dem Schwefel des Salzes enthalten kann.

Bei diesem Versuche gaben 2,835 Grm. xanthogensaures Kali 1,509 gut ausgeglüheten Rückstand. Um die Menge von Schwefel und Kohlenstoff in demselben zu bestimmen, stellte ich folgende Versuche an: Der Rückstand wurde mit gut ausgekochtem warmen Wasser behandelt. Die hierbei zurückgebliebene kohlenartige Masse hatte zum Theil ein flockiges, zum Theil ein compactes und glänzendes Ansehen. Sie wurde auf einem Filtrum gesammelt und sogleich gehörig mit heifsem Wasser ausgewaschen. Die Auflösung hatte eine gelbliche Farbe. Sie wurde in eine sehr verdünnte Auflösung von Kupferzwiechlorid (Kobbertuechlorid, Kupfer mit zwei Antheilen Chlorid) so schnell gegossen, dafs so gut wie nichts als schwefelbrintige (hydrothionsaure) Luft verloren ging. Die theils durch Wärme, theils durch die Luftpumpe getrocknete kohlenartige Masse auf dem Filtrum wurde gewogen; (sie hatte bei dem Trocknen selbst in ziemlich starker Wärme nicht den geringsten Schwefelgeruch gegeben.) Fast alles war nun in Form compacter und glänzender Splitter und

Beschaffenheit der Luft bestätigt, welche sich bei der Zersetzung des Salzes vermittelst Kupfer entwickelt, so wie auch damit übereinstimmt, dafs wenn man es im trocknen Zustande der Einwirkung von Chlorgas aussetzt, eine ätherartig riechende brennbare Luftart erhalten wird. Aufser den Grundstoffen aber, deren Mengenverhältnifs wir vorhin zu bestimmen versucht haben, kann das Salz, wegen der Um-

Schuppen. Ich vermuthete hieraus die Anwesenheit von Schwefel und verbrannte sie defshalb auf die oben erwähnte Weise mit Salpeter. Sie gab nun auch Schwefelsäure, welche als schwefelsaurer Baryt gefällt wurde; und ich berechnete darnach den Schwefel in der Masse. Die Menge desselben abgezogen von dem Gewicht der Masse gab folglich das Gewicht für den Kohlenstoff in derselben.

Den durch Hülfe der Kupferauflösung erhaltnen Niederschlag behandelte ich, nachdem blos die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen war, mit Salpetersäure. Der Schwefel, welcher dabei zurückblieb, gab durch seine Farbe die Anwesenheit von etwas Kohlenstoff zu erkennen. Ich bestimmte so weit wie möglich die Menge desselben durch eine Destillation. Die durch Behandlung des Kupferniederschlags mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit wurde mit geglühtem salzsauren Baryt gefällt. Der Schwefel in dem hierbei erhaltnen Niederschlage gab folglich in Verbindung mit dem, welcher in der durch die Salpetersäure ausgeschiedenen Masse enthalten war, und mit dem, welcher sich in dem kohlenartigen Stoffe fand, die ganze Menge von Schwefel in dem Rückstande, so wie der Kohlenstoff in jener ausgeschiedenen Schwefelmasse, mit dem in der kohlenartigen Masse die ganze Menge von Kohlenstoff gab. Die hierbei erhaltnen Mengenverhältnisse scheinen sich meist dem Verhältnisse von 5 Grundtheilen Schwefel und 2 Grundtheilen Kohlenstoff gegen 1 Grundtheil Kalium zu nähern. — Aber eine Reihe von Arbeiten dieser Art, wo so häufig Filtra u. s. w. gebraucht werden, und wo sich folglich so leicht ein oder der andere Gewichtsfehler einschleichen kann, erfordert nothwendig Wiederholung.

stände unter denen es entsteht, keine andern Stoffe enthalten, als Elt (Oxygen) und Brint (Hydrogen); es bleibt also nur die Frage, in welchem Mengenverhältnifse diese darin enthalten sind. Bei einem Verbrennungsversuche legte ich es darauf an, mit grofser Genauigkeit die Menge des hervorgebrachten, und des von dem geglühten salzsauren Kalke zurückgehaltnen Wassers zu bestimmen, um darnach die Menge des Brint (Wasserstoffs) in dem Salze zu berechnen. Aber hierbei wird erfordert, dafs das Innere der Verbrennungsröhre, nachdem alles hineingebracht ist, auf das vollständigste durch die Luftpumpe ausgetrocknet werde, und dieses läfst sich nur mit Mühe ausführen, ohne, durch die aus und einströmende Luft, die verschiednen vorhin erwähnten, in jener Verbrennungsröhre angeordneten, Lagen in Unordnung zu bringen. Das Folgende wird zeigen, dafs wir diese Art der Bestimmung nicht gerade nöthig haben.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um zu finden, ob die Bildung des xanthogensauren Kalis von der Erzeugung oder Ausscheidung anderer Stoffe begleitet wird. Ich unterwarf z. B. die, durch Neutralisation der alkoholischen Kaliauflösung vermittelst Schwefelkohlenstoff erhaltene Flüssigkeit, einer Destillation bei gelinder Wärme, gleich nach erfolgter Neutralisation, und untersuchte dabei verschiedne Antheile von dem Uebergegangnen. Ich verglich auch die Eigenschaften des durch Eintrocknung, durch blosse Abkühlung und durch Fällung mit Schwefeläther erhaltenen Salzes, und untersuchte

die Beschaffenheit der im letzten Falle darüberstehenden ätherischen Flüssigkeit: aber in keinem Falle boten sich Erscheinungen dar, welche die Anwesenheit eines Stoffes bewiesen hätten, der zugleich mit der Xanthogensäure erzeugt würde *).

Schon durch diese Umstände ist es nun gewiſs sehr wahrscheinlich, daſs das, was bei einer gegebenen Menge xanthogensauren Kalis, nach Abzug der gefundnen Gewichte für Kalium, Schwefel und Kohlenstoff übrig bleibt, das Gewicht giebt für die Menge Elt (Oxygen) und Brint (Hydrogen), welche erforderlich, um theils aus dem anwesenden Kalium das Kali, theils den Weingeist zu bilden aus dem Kohlenstoffe, welchen das Salz in gröſserer Menge enthält, als zur Bildung des Schwefelkohlenstoffes mit dem anwesenden Schwefel nöthig ist.

§. 6.

Wollen wir nun sehen, wie diese Vorstellung

*) Eine alkoholische Auflösung des xanthogensauren Kalis giebt (wie schon in meiner ersten hierhergehörigen Abhandlung angeführt wurde) wenn sie einige Zeit stehen bleibt, ein von jenem ganz verschiedenes Salz. Aber dieses rührt von einer Verwandlung des xanthogensauren Salzes her. — Diese Veränderung wird durch die Anwesenheit von etwas Schwefeläther in der Auflösung sehr beschleunigt. Bei einer andern Gelegenheit werde ich über einige merkwürdige Erscheinungen handeln, welche sich darbieten, wenn man Schwefelkohlenstoff zu einer ätherischen Kaliauflösung setzt, anstatt eine alkoholische Auflösung anzuwenden.

zu der schon bekannten Zusammensetzung des Weingeistes, und zu den Mengenverhältnissen von Kalium, Schwefel und Kohlenstoff paſst, welche uns die angeführten Versuche gegeben haben.

Theodor de Saussure's Analyse des Weingeists *) in Verbindung mit Gay-Lussac's Untersuchungen über das specifische Gewicht des ölerzeugenden Gases, des Wasserdampfes und des Weingeistdampfes **) lehren, daſs der Weingeist eine Verbindung ist von Kohlenstoff, Brint (Hydrogen) und Elt (Oxygen) in dem Verhältniſs, welches aus diesen Stoffen erhalten wird, wenn 1 Maaſs ölerzeugendes Gas zu 1 Maaſs Wasserdampf gebracht wird. Dieses giebt nach Grundtheilen mit Berzelius's Zahlen (die ich überall in dem Vorhergehenden gebraucht habe):

1 Grth. Weingeis = 1 Grth. Elt = 100
2 Grth. Kohlenstoff = 150,66
6 Grth. Brint (Hydrogen) = 37,3062

Zusammen = 287,9662.

Stellen wir uns nun vor, daſs das xanthogensaure Kali eine Verbindung ist von 1 Grundtheil Kali mit einer Verbindung von Schwefel, Kohlenstoff, Brint (Hydrogen) und Elt (Oxygen) in dem Verhältnisse, welches erhalten wird, wenn zu 4 Grundtheilen Schwefelkohlenstoff 2 Grundtheile Weingeist gesetzt werden, so bekommen wir (weil ein Grundtheil

*) Annales de Chim. T. 89, S. 273.
**) Dieselben Annalen T. 95, S. 311.

Kali = 1 Grundtheil Kalium + 2 Grth. Elt (Oxygen), und 1 Grth. Schwefelkohlenstoff = 1 Grth. Kohlenstoff + 2 Grth. Schwefel.)

1 Grth. xanthogensaures Kali =

1	Grdth.	Kalium	=	979,83
4	»	Elt (Oxygen)	=	400,00
8	»	Schwefel	=	1609,28
8	»	Kohlenstoff	=	602,64
12	»	Brint (Hydrogen)	=	74,6124
		Zusammen	=	3666,3624,

und hiernach müſsten dann 100 Theile xanthogensaure Kali enthalten:

26,725	Kalium
43,893	Schwefel
16,437	Kohlenstoff
10,910	Elt (Oxygen)
2,035	Brint (Hydrogen)
100.	

Die obigen Versuche gaben uns:

24,725	Kalium
41,730	Schwefel
16,208	Kohlenstoff.

Diese Gröſsen nähern sich folglich so sehr den berechneten, daſs nun wohl kaum die Richtigkeit jener Zusammensetzung bezweifelt werden kann.

§. 7.

Die Xanthogensäure, welche im isolirten Zustande erhalten werden kann (s. die frühere Abhandlung), ist also, in Hinsicht der Grundbestandtheile, eine Verbindung von 1 Grth. Elt (Oxy-

gen), 4 Grth. Schwefel, 4 Grth. Kohlenstoff, und 6 Grth. Brint (Hydrogen), welches nämlich ist 1 Grth. Weingeist [= 1 Grth. Elt (Oxygen) + 2 Grth. Kohlenstoff + 6 Grdth. Brint (Hydrogen)] gesetzt zu 2 Grth. Schwefelkohlenstoff (= 2 [1 Grth. Kohlenstoff + 2 Grth. Schwefel.]) Die Zahl für 1 Grth. Xanthogensäure (1 Grth. Elt (Oxygen) = 100), ist hiernach 1243,2662 *), und 100 Theile Xanthogensäure enthalten dann:

8,0433	Elt (Oxygen)
64,7198	Schwefel
24,2362	Kohlenstoff
3,0007	Brint (Hydrogen)
100.	

Nimmt man an, dafs Schwefelkohlenstoff und Weingeist wirkliche Bestandtheile der Xanthogen-

*) Das xanthogensaure Kali kann also betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Grth. Kali = 1179,83 + 2 Grth. Xanthogensäure = 2486,5324, welches auf 100 Theile macht:

Kali 32,18
Xanthogensäure 67,82 = 52,112 Schwefelkohlenstoff
+ 15,709 Weingeist.

Man würde gewifs auch synthetisch dieses Verhältnifs wenigstens näherungsweise bestätigt finden können, wenn man eine abgewogene Menge alkoholischer Kaliauflösung von bekanntem Kaligehalt dadurch neutralisirte, dafs man eine abgewogene Menge Schwefelkohlenstoff zugösse, und nach vorsichtiger Eintrocknung das Gewicht des erhaltenen Salzes bestimmte; welches dann gleich seyn würde dem Gewicht des angewandten Kalis und Schwefelkohlenstoffs, nebst dem, zufolge des obenangeführten, noch hinzugehörigen Gewicht von Weingeist. Die Menge Kali in der angewandten Auflösung könnte dadurch gefunden werden, dafs man einen Antheil mit Schwefelsäure fällte.

säure sind, so bieten diese Stoffe ein merkwürdiges Beispiel von dem Unterschiede zwischen chemischer Verbindung und chemischer Auflösung (chemicher Vertheilung) dar; denn Schwefelkohlenstoff in Weingeist aufgelöst giebt bekanntlich keine Xanthogensäure, sondern zu ihrer Bildung wird die Mitwirkung von Kali oder Natron erfordert. — Die Wirkung, welche hier das Alkali zeigt, muſs offenbar zu der Gattung gerechnet werden, welche man die prädisponirende Affinitäts-Aeuſserung genannt hat; und diese scheint auch hier die Bedeutung zu haben, welche ich an einem andern Orte (in meiner Dissertation: de vi corporum alcalinorum materias regno organico peculiares transmutandi, Havniae 1817, S. 69) ihr beigelegt habe; nämlich sie besteht darin, daſs ein chemisch positiver Stoff (z. B. ein Alkali), wegen seiner positiven Natur eine Wirkung zwischen den Bestandtheilen eines indifferenten Stoffes, oder zwischen mehreren zusammen befindlichen indifferenten Stoffen veranlaſst, wodurch so viel negativer Stoff hervorgebracht wird, als die übrigen Umstände möglich machen. Das Umgekehrte gilt bei einem chemisch negativen Stoffe (z. B. bei einer Säure.)

Ueber die Verbindungsweise der Grundstoffe in der Xanthogensäure, werde ich dann erst näher meine Meinung äuſsern, wenn ich zuvor einige Versuche über das Verhalten der Säure im freiem Zustande, und über einige andere nur in gewisser Hinsicht hierher gehörige Gegenstände, ausgeführt habe. Ich glaube aber zum Schlusse die Aufmerksamkeit

darauf hinleiten zu müssen, dafs die Zusammensetzung dieses Stoffes, so wie auch der durch die Wirkungen zwischen Ammoniak und Schwefelkohlenstoff im Alkohol hervorgebrachten Verbindungen, sich der Zusammensetzung der sogenannten organischen Stoffe nähert: nämlich sowohl durch die Anzahl der Grundstoffe, als der Verhältnifstheile, welche darin vereinigt sind, und durch die daraus hervorgehende leichte Zersetzlichkeit (Destructibilität.) — In Hinsicht auf die Anzahl der Grundstoffe und deren elektrochemisches Verhalten zu einander, kann man die Xanthogensäure mit einem von der Gattung organischer Stoffe vergleichen, welcher aufser Kohlenstoff, Brint (Hydrogen) und Elt (Oxygen) auch Stickstoff enthält, z. B. mit der Harnsäure, indem man sich vorstellt, dafs der Schwefel in jenem dieselbe Bedeutung hat als der Stickstoff in diesem.

Ueber Lichterscheinungen.

I.

Bemerkungen über das Licht des Mondes und der Planeten;

von

John Leslie,

Professor der Physik an der Universität zu Edinburgh und correspondirendem Midgliede des königl. franz. Instituts.

(Aus dem Edinburgh Philos. Journal von Brewster und Jameson No. XXII. S. 393—400 übersetzt von L. F. Kämtz.)

Die neuern Astronomen haben es gewöhnlich als eine ausgemachte Wahrheit angenommen, daſs uns alle Planeten nebst ihren Trabanten nur durch das reflectirte Sonnenlicht sichtbar werden. So wahrscheinlich dieser Schluſs auch ist, so ist er doch zu schnell gemacht und erfordert zu seiner Feststellung eine genauere Untersuchung. Erscheinen uns nämlich diese Himmelskörper durch die Strahlen der Sonne oder dadurch, daſs sie ihr eigenthümliches Licht aussenden? Werden alle auffallenden Sonnenstrahlen von ihnen reflectirt oder geschieht dieses nur mit einem Theile derselben? Wird das Licht, welches wir von den Planeten erhalten, blos reflectirt oder wird es nach allen Richtungen geworfen, und

zerstreut, nachdem es in ihre Oberfläche getreten ist? Oder wird endlich dieses sämmtliche Licht aus dem Innern ihrer Masse in Folge der Absorption und erwärmenden Wirkung der Sonnenstrahlen geschickt? Dieses sind eben so viele wichtige Fragen, deren Beantwortung durchaus nöthig ist, ehe wir uns einen richtigen Begriff von diesem Gegenstande machen können.

1. Weil die Lichtstrahlen sich geradlinig verbreiten, so divergiren sie immer mehr, je weiter sie sich von dem leuchtenden Punkte entfernen, es muſs also ihre erleuchtende Kraft (illuminating power) sich umgekehrt verhalten wie das Quadrat der Entfernung vom leuchtenden Punke. Die Lichtmenge welche die Pupille von einem leuchtenden Körper erhält, steht daher im umgekehrten quadratischen Verhältnisse der Entfernung; aber seine scheinbare Gröſse oder die Gestalt des Bildes auf der Retina befolgt dasselbe Verhältniſs; daher muſs uns der Gegenstand in jeder Entfernung mit demselben Grade der Helligkeit erscheinen. So wird uns ein 50 Klafter (yards) vom Auge entferntes Licht eben so hell erscheinen als wenn es nur 10 Klafter von demselben entfernt ist; weil das Auge zwar 25 mal weniger Lichttheilchen erhält, diese aber in einem 25 mal kleinern Raume concentrirt sind. *)

Dieses unerwartete aber wichtige Resultat ist keiner Modification unterworfen, diejenige etwa ausgenommen, welche aus dem zufälligen Verlust des Lichtes bei seinem Durchgange durch ein nicht abso-

*) Vergl. Lambert Photometria §. 784. sqq. K.

lut durchsichtiges Mittel entstehen möchte. Ein Umstand dieser Art tritt indessen nicht bei den Himmelskörpern ein und daher ist der Satz, daſs ein leuchtender Körper stets gleich hell erscheint, wenn wir ihn auch noch so weit entfernen, auf die Planeten und Fixsterne vollkommen anwendbar. Eben so wenig entsteht hierin eine Aenderung, möge die leuchtende Eigenschaft der Körper aus ihrem Innern entspringen oder mag dieselbe bloſs durch den Einfluſs einer von auſsen kommenden Erleuchtung hervorgerufen werden. Wenn indessen der Gegenstand so entfernt liegt, daſs wir seine scheinbare Gröſse nicht länger untersheiden können, wo er also bloſs in einen hellen Fleck concentrirt zu seyn scheint, so verwechseln wir die Intensität seiner Helligkeit mit der von ihm erhaltenen Lichtmenge. Wenn wir annehmen, daſs die Fixsterne alle dieselbe Beschaffenheit haben, so steht ihr Glanz nach dem Urtheile des Gesichts im geraden Verhältnisse der Quadrate ihrer Durchmesser und im umgekehrten Verhältnisse der Quadrate ihrer Entfernungen. Wenn wir dagegen einen Planeten durch ein gut vergröſserndes Fernrohr betrachten, so dehnt sich der leuchtende Punkt in eine breite Fläche aus und wir sind auf diese Art sehr leicht im Stande, die Dichtigkeit von der Gröſse der Erleuchtung zu unterscheiden. Hätten Venus und Jupiter einerlei Beschaffenheit und schienen sie mit eignem Lichte, so würde der schienbare Glanz der erstern zur Zeit ihrer obern Conjunction mit der Sonne zehnmal geringer seyn, als der des zweiten, obgleich ihre relative Helligkeit, wenn beide durch ein Telescop betrachtet werden, dieselbe bleiben

würde. Indessen trifft keiner von diesen Schlüssen mit der Beobachtung zusammen. Wenn dagegen von der andern Seite beide ihre leuchtende Eigenschaft von der Sonne erhielten, so würde Venus nur den 25ten Theil vom Glanze des Jupiter haben, obgleich die Helligkeit ihrer Oberflächen in einem Telescope fünfmal grösser seyn würde. Dieser Schluss kommt der wirklichen Erfahrung näher.

Aber die verschiedenen Phasen welche die Planeten nach ihrer verschiedenen Lage gegen die Sonne zeigen, beweisen offenbar, dass ihr Licht bloss von der Wirkung derselben abhängt. Zu eben diesem Schlusse nöthigt die periodische Verdunkelung derselben durch ihre Trabanten. Es bleibt uns also nun noch die nähere Bestimmung der Aenderungen übrig, welche die von der Sonne kommenden Lichtstrahlen an der Oberfläche eines Planeten erleiden.

2. Wäre ein Planet eine vollkommene Kugel und reflectirte er nach Art eines Spiegels alles einfallende Licht, so würde er stets ein rundes Bild der Sonne zeigen, welches zwar klein aber eben so hell als jene wäre und dessen Gestalt sich bloss nach ihrer relativen Lage ändern würde. Nach dieser Hypothese würde unser Planetensystem uns nur als eine Gruppe kleiner Sonnen erscheinen, seine Abhängigkeit von der Sonne aber keineswegs durch die Phasen gezeigt haben. Aus den Principien der Katoptrik ergiebt sich, dass jeder reflectirte Strahl uns so erscheinen würde als ob er aus einem eingebildeten Brennpunkte käme, welcher auf der Chorde jedes kreisförmigen Durchschnittes des Planeten und in der Entfernung von einem Viertel jener Sehne hinter der

spiegelnden Oberfläche läge. Das Bild welches auf diese Art durch die Reflexion der Sonne gebildet wird, schliefst in der Mitte der Sehne denselben Winkel ein, als jener leuchtende Körper selbst. Hieraus ergiebt sich der einfache Satz, dafs der Durchmesser eines Planeten sich zu dem des bei seiner obern Conjunction reflectirten Sonnenbildes, ebenso verhält, wie seine Entfernung von der Sonne zu dem vierten Theile seines Durchmessers. Daher würde Venus bei ihrer Opposition als ein heller Kreis erscheinen, welcher eben so hell wäre, als die Sonne, aber nur den 317ten Theil ihres (Venus) wirklichen Durchmessers hätte. Wenn sie sich der untern Conjunction näherte, so würde dieser Kreis zwar noch dieselbe Helligkeit behalten, aber sich successive zu einem Punkte verkleinern. Wäre Jupiter ein vollkommener Spiegel, so würde er aus demselben Grunde bei seiner obern Conjunction als eine Sonne erscheinen, welche den 2712ten Theil seines Durchmessers hätte, während dieselbe bei seiner untern Conjunction den 1797ten Theil seines Durchmessers haben würde. Hieraus ergiebt sich, dafs wenn Venus bei ihrer Opposition alles von der Sonne erhaltene Licht reflectirte, ihre erleuchtende Kraft nicht dem 3400 millionten Theil jener leuchtenden Masse übersteigen würde. Durch eine ähnliche Berechnung ergiebt sich, dafs die vom Jupiter reflectirte Lichtmenge bei seiner obern Conjunction nur der 988 millionten Theil, bei seiner untern Conjunction aber der 432 millionten Theil von der directen Erleuchtung der Sonne ist.

Wir wollen indessen die nähere Betrachtung dieses Gegenstandes an unserm Monde anstellen. Wirkte die Oberfläche desselben bloſs als ein Spiegel, so würde er nach dem Neumonde bloſs als ein heller Fleck erscheinen und sich successive mit einem immer gröſsern Lichte zeigen, bis er beim Vollmond mit einem Durchmesser erschiene, welcher den 458sten Theil seiner wirklichen Dimensionen hätte. Wenn man also annähme daſs der Mond alles einfallende Licht reflectirte, so würde dieses 210000mal schwächer seyn als die Sonnenstrahlen. Wenn wir aber eine vollkommene Reflexion annehmen wollen, so würde sich hieraus zugleich ergeben, daſs wir nie die Gröſse des Mondes gemessen, seine verschiedene Oberfläche überblickt, oder seine successiven Phasen entdeckt haben würden. Er hätte das Ansehen einer kleinen Sonne gehabt, welche sich der Erde abwechselnd genähert oder von derselben entfernt hätte, ihr aber nie näher als bis zur 458fachen Entfernung der wirklichen Sonne gekommen wäre. Es vertritt mithin der Mond nicht in aller Strenge die Stelle eines Spiegels, sondern zerstreut die einfallenden Sonnenstrahlen nach allen Richtungen, so daſs jeder Theil auf der Oberfläche desselben mehr oder weniger erleuchtet zu seyn scheint; und er zeigt daher, je nachdem die gegen die Sonne gewendete Seite sich gegen unsern Aequator dreht, alle Uebergänge von einem schmalen Streifen bis zum vollen Kreise.

3. Wenn also die Planeten und der Mond mit geborgtem Sonnenlichte scheinen, so müssen sie nothwendig eine rauhe Oberfläche, etwa wie Papier, haben. Nur vermittelst solcher Oberflächen sind

wir im Stande die natürlichen Farben der Körper zu unterscheiden. Das einfallende Licht wird nicht sogleich bei seiner Ankunft reflectirt, sondern dringt in die äufsere Rinde, wo es gröfstentheils absorbirt wird; während ein gewisser Theil desselben aufs Neue reflectirt wird. Die Strahlen, welche eine solche innerliche Absonderung erlitten haben und dann wieder ausströmen, dienen dazu, die Beschaffenheit der Substanz in Beziehung auf die Farbe zu zeigen. Selbst aus polirten Körpern kommt aufser dem reflectirten Lichte stets ein grofser Theil von Licht, welches in sie hineingedrungen ist. So zeigt uns ein Stück polirter Marmor theils die umgebenden Gegenstände, theils seine eignen Farben; man halte es aber sehr schief und es wird fast alle einfallenden Strahlen reflectiren und wie ein farbenloser Spiegel wirken. Auf der andern Seite erscheinen die Farben eines Steins heller, wenn man seine Oberfläche anfeuchtet, indem die dünne Wasserschicht durch ihre Brechkraft die Strahlen nach innen biegt und so ihre Durchdringung erleichtert.

Die Lichtmenge indessen, welche von einer matten weifsen Oberfläche zurück geschickt wird, ist stets sehr gering. Nach Bouguer's Versuchen zeigen Papier und Gyps nur den 150sten Theil der senkrechten Strahlen und noch weniger Licht, wenn die Strahlen schiefer auffallen. Wenn der Mond uns gleichförmig weifs erschiene, so dürften wir kaum annehmen, dafs mehr als der 300ste Theil dar auffallenden Sonnenstrahlen reflectirt und zerstreut würden; da seine Oberfläche indessen sehr unregelmäfsig und mit dunkeln Flecken bedeckt ist,

so dürfen wir höchstens den 500sten Theil annehmen. Darans ergiebt sich, dafs das Sonnenlicht, welches vom Monde reflectirt wird, 500.210000 oder 105 millionen mal geschwächt wird. Iedoch übersteigt die wirkliche Lichtmenge, welche wir vom Monde erhalten, diese Messung 7 oder 800 mal. Das Licht, welches wir vom Monde erhalten, ist wenigstens gleich dem, welches zu uns gekommen seyn würde, wenn jeder Punkt desselben ein vollkommener Spiegel gewesen wäre, wenn es dasselbe nicht noch übersteigt. Bouguer folgerte aus seinen Beobachtungen, dafs es etwa den 250000 bis 600000sten Theil des directen Sonnenlichtes betrage; und ich fand bei meinen ersten photometrischen Untersuchungen, dafs es den 150000sten Theil betrage, während der Theil der Sonnenstrahlen, welcher vom Monde reflectirt werden kann, höchstens den 210000sten Theil des directen Sonnenlichtes betragen kann. So sehen wir uns zu dem Schlusse genöthigt, dafs das Sonnenlicht auf der Oberfläche des Mondes gröfstentheils absorbirt wird, aber noch bewirkt, dafs eine noch gröfsere Lichtmenge reflectirt wird, welche mit der Materie desselben combinirt gewesen war. Einige breite Stellen schicken uns nur sehr wenig von diesem latenten Lichte, während eine grofse Menge desselben von einigen hellen Stellen zu uns gelangt. Wir müssen mit einem Worte nothwendig annehmen, dafs der Mond ein phosphorescirender Körper ist, gerade wie der Schwerspath, dessen phosphorescirende Eigenschaft durch die Erwärmung der Sonne hervorgerufen wird und

vermöge deren er uns sein eigenthümliches Licht zuschickt. Wir haben eine Menge ähnlicher Erscheinungen. An dem eben erwähnten Schwerspathe selbst fand man vor etwa 200 Jahren dafs er von selbst leuchte, wenn er den Sonnenstrahlen ausgesetzt war; dieselbe Eigenschaft besitzen verschiedene calcinirte Körper. Ein Diamant, wenige Minuten an die Flamme einer Argandschen Lampe gehalten, schickt für einige Zeit ein lebhaftes Licht aus. Dieses Licht ist indessen stets weifs, welche auch die Farbe der absorbirten Strahlen seyn möge, da ein rothes *), grünes oder blaues Glas zwischen das Licht und den Diamant gehalten, den Erfolg nicht ändert.

Wenn der Mond durch ein Fernrohr betrachtet wird, so hat er ganz das Ansehen einer calcinirten Masse. Einige kreisförmige Höhlungen und runde

*) Hier irrt der Verfasser, indem er sagt, dafs rothes Licht dieselbe Wirkung auf Phosphoren äufsere. Seebeck zeigte, dafs rothes Licht die Phosphoren sehr wenig leuchtend mache (Goethe's Farbenlehre Theil II. S. 705.) ja in manchen Fällen leuchtende Phosphoren zum Erlöschen bringe. (ib. S. 706.) Ebenso fand Theodor von Grotthufs, dafs der Chlorophan vom rothen Lichte beleuchtet, weniger phosphorescire, als wenn er von blauem Lichte beleuchtet war, (dieses Journal XIV., 155. sqq.) Von dem Diamant erwähnt eben dieses Placidus Heinrich; er sagt nämlich: „Im blauen Strahle des prismatischen Farbenbildes, wobei ich das Licht noch durch eine kleine Convexlinse verdichten liefs, erhielt der beste Diamant eine Phosphorescenz, welche funfzehn Minuten lang anhielt. Unterwarf ich aber denselben Stein auf gleiche Art den rothen Strahlen des Prisma, so blieb er ganz dunkel." Placidus Heinrich Phosphorescenz der Körper. Erste Abhandl. (Nürnberg 1811. 4.) S. 25. §. 27. etc. K.

hervorragende Stellen erscheinen uns mit einer grofsen Helligkeit, während es scheint, als ob sehr weite und tiefe Ebenen die phosphorescirende Eigenschaft völlig verloren haben, und nur eine braune oder dunkele Farbe zeigen. Da der Mond funfzig mal kleiner ist als unsere Erde und nur den siebenten Theil von ihrer anziehenden Kraft hat, so hat er vier Siebentel von der Dichtigkeit der Erde und ist mithin etwa viermal dichter als Wasser. Er besteht daher vielleicht aus einer steinigen Masse, welche mit der aus welcher die Erde zusammengesetzt ist, einige Aehnlichkeit hat. (Der Herr Verfasser stellt hier einige Betrachtungen über die Bewohner des Mondes an, welche ich für zweckmäfsig halte zu übergehen, besonders da hierüber Herr Dr. Gruithuisen bald nähern Aufschlufs geben wird, nach Lohrmann's trefflicher Topographie der sichtbaren Mondesoberfläche. Dresden 1824. Erste Abtheilung S. 42 Anm.) Wir dürfen vielleicht vermuthen, dafs die Oberfläche des Mondes, welche sich sehr durch zahlreiche Gruppen erloschener Vulcane auszeichnet, sich nur langsam aus ihrem schlackenartigen Zustand erhebt und nur mit Mühe fähig wird, Bäume zu tragen. —

Es mufs hier noch beachtet werden, dafs die eben erwiesene phosphorescirende Eigenschaft des Mondes keinesweges eine neue Behauptung ist. Eine ähnliche Behauptung stellte schon Licetus, Professor zu Bologna, bald nach Entdeckung der phosphorescirenden Eigenschaft des Schwerspathes auf. Da er indessen keine nähern Beweise für seine Meinung anführt, so wurde dieselbe bald übersehen und zu-

letzt vergessen. Sie wird nur beiläufig in Ricciolis grofser Sammlung erwähnt. *)

Neuere optische Entdeckungen geben einen andern Beweis, dafs der Mond mit eigenthümlichem Lichte scheint. Alle Strahlen, welche von Glas oder Wasser oder im Allgemeinen von der Oberfläche eines nicht metallischen Körpers reflectirt werden, sind polarisirt. Um diese Modification zu erlangen, mufs das Licht, welches direct von der Sonne, einem Lichte oder dem Feuer kommt, eine solche Reflexion erleiden. Aber die Strahlen des Mondes haben alle dieselbe Disposition, und haben daher zuvor keine Reflexion an der Oberfläche desselben erfahren. Diese sinnreiche und entscheidende Bemerkung verdanke ich meinem Freunde Arago, welcher sie mir in einem Gespräche zu Paris, im Jahre 1814 mittheilte. Späterhin habe ich dieselbe mehrmals verificirt und gefunden, dafs Venus und die übrigen hellen Planeten dieselbe Eigenschaft besitzen.

Die Theorie von der Phosphorescenz des Mondes stimmt auch mit den verschiedenen Erscheinungen desselben recht gut zusammen. Drei oder vier Tage nach dem Neumonde scheint der dünne helle

*) Liçetus spricht hievon wahrscheinlich in seiner Schrift Litheosphorus seu de lapide Bononiensi in tenebris lucente. Udini 1640. 4. Aller Mühe ungeachtet war es mir nicht möglich diese Abhandlung zu bekommen. Mehrere neuere Gelehrte haben dem Monde ebenfalls eine Phosphorescenz zugeschrieben. Vergl. Placidus Heinrich l. c. S. 79. §. 120. und die Bemerkung des Herausgebers dieses Journals Bd. X. S. 69., welche sich nicht blos auf den Mond, sondern auf alle Planeten bezieht. K.

Streifen einen dunkelgrauen Kreis zu umfassen. Diese Erscheinung schreiben die Astronomen gewöhnlich dem reflectirten Erdenlichte zu. Würden sämmtliche einfallende Sonnenstrahlen zurückgeschickt, so würde die erleuchtende Kraft wenigstens 13 mal gröſser seyn, als die des Mondes selbst und daher etwa den 16000sten Theil des directen Einfluſses der Sonne betragen. Aber das Wasser, welches drei Viertel der Oberfläche der Erde bedeckt, kann nur den 55sten Theil des einfallenden Lichtes reflectiren und die Reflexion vom Lande ist noch weit geringer. Daher müssen wir schlieſsen, daſs der Mond von der Erde weniger als den millionten Theil des ihr von der Sonne zugeschickten Lichtes erhält. Eine so schwache Erleuchtung reicht indessen nicht aus, um das aschenartige Ansehen des alten Mondes zu erklären, welches bloſs ein erlöschender Schein der Phosphorescenz nach langer Wirksamkeit zu seyn scheint. Diese Erklärung wird noch durch die Existenz des feinen silberartigen Streifens bestätigt, welcher den aschenartigen Kreis zur Hälfte zu umschlieſsen scheint. Würde dieser äuſserste Rand bloſs von der Erde erleuchtet, so würde er wegen seiner Schiefheit ein schwächeres Ansehen haben, als der übrige Theil der Oberfläche. Da er indessen der Theil ist, welcher zuletzt von der Sonne erleuchtet war, so scheint er noch einige Zeit fort, nachdem dieselbe nicht mehr auf ihn wirkt, und da wir diesen Theil mehr von der Seite ansehen, so erscheint er uns dadurch im lebhaftern Lichte.

Dürften wir unserer Einbildungskraft völlig freien Spielraum lassen, so könnten wir vermuthen,

dafs der Mond ein Komet gewesen sei, welcher sehr nahe an die Erde kam, den Weg derselben rechtwinklig durchschnitt, dadurch der Anziehung derselben folgen und deshalb sich um unsern Planeten bewegen mufste. Seine Annäherung, welche die Fluth erzeugt, hat wahrscheinlich eine von jenen Revolutionen verursacht, welchen unsere Erde mehrmals unterworfen gewesen zu seyn scheint. Aber der neue Trabant wird wahrscheinlich bald seine feurige Beschaffenheit verlieren und sodann eine feste Masse werden. Mit der Zeit wird er dann mehr ein erdartiges Ansehen annehmen. Wenn der Mond endlich nach langen Zeiten bis zu dem äufsersten Punkte der Verbesserung gekommen seyn wird, so wird er unsere Nächte nicht länger mehr durch seinen angenehmen und silberartigen Schein erleuchten, sein Licht wird dann sehr matt seyn. Für unsere entfernten Nachkommen ist diese Aussicht allerdings traurig; aber vielleicht werden andere Aenderungen das grofse Schauspiel der Natur erneuern und verschönern.

II.

Arago über das Licht glühender Körper und das der Sonne;

Arago legte in der Sitzung der Pariser Akademie am 14. Jun. 1824. Versuche vor, welche er schon vor längerer Zeit über das Licht glühender Körper an-

stellte. Er hatte schon seit längerer Zeit bemerkt, dafs das Licht, welches von denselben, sie mögen flüssig oder fest seyn, ausströmt, zum Theile durch Brechung polarisirt ist, so fern es in der Art von einem Körper ausstrahlt, dafs es mit der Oberfläche desselben einen Winkel macht von wenigen Graden. Aber bei brennenden Gasarten zeigen sich unter keinem Neigungswinkel Spuren einer Polarisation. Arago schliefst aus diesen Versuchen, dafs ein beträchtlicher Theil des Lichtes, welches brennende Körper zeigen, sich im Innern der Körper bildet und aus einer durch weitere Versuche zu bestimmenden Tiefe kommt. Er zeigt zugleich, wie dieses Mittel der Beobachtung benutzt werden kann, zur Erforschung der physischen Beschaffenheit der Sonne. Die Resultate, welche er bei dieser Untersuchung erhalten hat, bestätigen die Ansichten Bodes, Schröters und Herschels (S. Annales de Chimie et de Physique September 1824. S. 89).

Nachschreiben des Herausgebers.

Schon B. IX. S. 6. dieses Jahrbuches der Ch. u. Ph. wurde von mir hervorgehoben, dafs niemand früher als Schülen im Jahr 1782 auf die Erscheinungen der Polarisation aufmerksam machte, welche das Licht erleidet, wenn es longitudinal durch einen durchsichtigen Körper geht. Und in derselben Beziehung zeigte ich auch im Jahr 1817 der Münchner Akademie einen Apparat vor, bei welchem ein einziges unter beliebigem Winkel zu legendes und im Kreis herumzudrehendes Glas eben so wie ein Dop-

pelspath gegen gespiegeltes Licht wirkte (vergl. B. 19. S. 115 der ält. R. d. Jour.) und wobei sich zugleich der Satz darstellte, dafs die Lichtpolarisation durch Brechung unter einem Winkel erfolgt, welcher viel spitziger ist als der Lichtpolarisationswinkel bey der Spiegelung. Doch ist hier nur von der Lichtpolarisation durch Brechung in einem einzigen Glase die Rede. Das Gesetz, wenn viele Gläser hinter einander gelegt werden, hat Brewster entwickelt in seiner Abhandlung, „über die Lichtpolarisation bey schiefem Durchgange des Lichtes durch Körper, sie mögen krystallisirt seyn oder nicht, in den philosophical Transact. für 1814. B. 1. S. 219—230.“ Brewster legt mit Recht ungemein grofsen Werth auf diese von ihm mathematisch entwickelte Entdeckung und glaubt, dafs sich die ganze Lichtpolarisation und doppelte Strahlenbrechung auf dieses Grundgesetz werde zurückführen lassen, d. h. also, wenn wir vom Licht im Sinne der Schwingungstheorie sprechen wollen, auf das Gesetz longitudinaler und transversaler Schwingungen. Es liegt auch in der Natur der Sache, dafs wenn wir einmal die Schwingungstheorie auf die Lehre vom Licht anwenden, wir nothwendig longitudinale und transversale Schwingungen unserm Principe gemäfs zu unterscheiden haben. Und eben von dieser Seite bietet die Vibrationstheorie ein Feld der Betrachtung dar, welches die Emanationstheorie nicht eröffnet.

Bei Aragos Anwendung dieses Lichtpolarisationsgesetzes auf glühende Körper, ist übrigens auch an

Rumfords B. 9. d. ält. Reihe dieser Zeitschrift S. 258. erwähnte Versuche zu erinnern, woraus hervorging, dafs der glühende Rauch, oder die Flamme, vollkommen durchsichtig sey im Verhältnisse zu dem durchstrahlenden Licht einer anderen Flamme betrachtet. Nach Arago's Versuchen gilt diefs nun auch von der Oberfläche lebhaft glühender Körper, so dafs sie als ein durchsichtiges Medium im Verhältnisse zu dem Lichte tiefer liegender glühender Theile zu betrachten ist, folglich das longitudinal durchgehende Licht dieser tiefer liegenden Theile polarisirt. Höchst interessant ist die Anwendung, welche Arago hiervon auf Erforschung der physischen Beschaffenheit des Sonnenkörpers macht. Denn bekanntlich stellt Newton im dritten Buche seiner philosophia naturalis unter den Regeln zu philosophiren auch die auf, dafs Wirkungen derselben Art von denselben Ursachen abzuleiten seyen und führt das Licht des Küchenfeuers und der Sonne als Beispiel an *); und diese Vergleichung der Sonne mit dem Küchenfeuer hat, selbst nach den geistvollen Betrachtungen eines Herschels über die Natur jenes Weltkörpers, noch einige Liebhaber in neuerer Zeit gefunden. Es ist daher angenehm sie durch einen directen Versuch widerlegt zu sehen.

Wenn nun aber, wie schon die Sonnenflecken und Sonnenfackeln beweisen, nicht jeder Punkt auf der Sonne ein leuchtender ist, sondern einige Theile

*) Effectuum naturalium eiusdem generis eaedem assignandae sunt causae, quatenus fieri potest, uti respirationis in homine et bestia; lucis in igne culinari et sole.

blos stärker, andere schwächer, andere gar nicht leuchten, überhaupt (wie X. 69. der älteren und XII. 373. der neuern Reihe dieses Journ. ausgeführt wurde) kein qualitativer Unterschied zu seyn scheint zwischen Planet und Sonne: so möchte man wohl wünschen, dafs bei telescopischen Sonnenbeobachtungen weiter, als es bisher gelungen ist, die Vergröfserung könnte getrieben werden *) um dem leicht zu berechnenden

*) Güfsmann setzte, um fast ins Grenzenlose die Vergröfserung zu treiben, („denn im Kopf hat das keine Schranken") statt des Oculars im Fernrohr ein zusammengesetztes Mikroscop (s. dessen Nachricht von der Vorrichtung bei Fernröhren zur Bewirkung ungemeiner Vergröfserungen Wien 1788.) Jedoch wie bescheiden unsere Wünsche seyn müssen, wenn von einer mit Deutlichkeit verbundenen Vergröfserung bei Telescopen die Rede ist, geht schon daraus hervor, dafs aufser Herschel noch niemand die Uranustrabanten sah.

Das Kühnste freilich möchte hoffen, wer die grofsen Aufsätze über das vom Herrn Professor Gruithuisen in München entdeckte „colossale Kunstgebäude im Mond" gelesen hat und seine Beschreibung von „Frauenhofers neuem Riesenrefractor." Je vortrefflicher aber dieses neue Instrument, bewährt schon hinreichend durch den Namen der Anstalt, aus welcher es hervorging, desto mehr müssen wir bedauern, dafs jener scharfsichtige Beobachter nicht sogleich dasselbe benutzen wollte oder konnte, um seine (wie er ausdrücklich hervorhebt, blos mit einem Fernrohr von der Stärke des am Riesenrefractor nebenbei angebrachten Suchers gemachte) Beobachtung jenes colossalen von den Mondbewohnern aufgeführten Gebäudes entscheidend zu bestätigen, besonders da er selbst sagt: „wenn man nun im Stande ist mit dem Sucher solche Entdeckungen zu machen, was wird erst das Hauptfernrohr leisten!" (s. Kastners Archiv B. 11. S. 357.) Denn so ferne nun wirklich die Mondbewohner uns so grofse Zeichen ihrer Thätigkeit geben (und niemand wird die absolute Unmöglichkeit der Sache behaupten, nur in solchen Dingen nicht blos einem, wenn auch noch so scharf-

aber schwer in der Wirklichkeit erreichbaren Ziele sich zu nähern, wo ohne stark trübendes Glas, vorzüglich durch die Vergröſserung selbst (welche theoretisch wenigstens blos in der durch Schwächung des Lichtes entstehenden Undeutlichkeit ihre Grenze findet) das Aug in den Stand gesetzt würde, ungeblendet Theile des Sonnenkörpers zu beschauen.

sichtigem, Auge vertrauen wollen) wäre es dann nicht unanständig für die Bewohner des Hauptplaneten fortwährend träge Zuschauer zu seyn so groſsartiger Werke, die vielleicht mit dazu bestimmt sind, ihre Aufmerksamkeit zu reitzen? Freylich können die Mondbewohner billiger Weise nicht verlangen, daſs wir nun sogleich ein eben so colossales Werk aufführen. Aber da man weiſs, wie viel bei dem von Gauſs erfundenen Heliotrop selbst die kleinsten Spiegel zu leisten vermögen: so lieſse sich mehr als eine Art denken, wie man bei immer noch sehr groſsartigen und ausgedehnten aber doch minder kostspieligen Anstalten, durch zurückspiegelndes Sonnenlicht, z. B. eine geometrische Figur, welche den Beweis einer mathematischen Wahrheit (gleichsam hieroglyphisch) in sich schlieſst, einem an Scharfsichtigkeit dem Münchner gleichen Beobachter auf dem Monde sichtbar machen könnte, um ihn zu dem Ausrufe zu veranlassen „hominum vestigia video" und dadurch vielleicht telegraphische Mittheilungen der Trabanten und Planeten-Bewohner auf heliotropischem Weg einzuleiten. Wo einmal von so groſsartigen Dingen die Rede ist, da darf wohl eine heitere Betrachtung sich erlauben, mit den Gedanken noch ein wenig weiter zu schweifen. Indeſs soll diese kleine Abschweifung blos als Einleitung zu der unsern wissenschaftlichen Lesern gewiſs interessanten Nachricht dienen, daſs wir vortreffliche Mondkarten von einem ausgezeichneten Beobachter in Dresden, der sich gleichfalls eines Frauenhoferschen Instrumentes bedient, Herrn Lohrmann, (von dem schon sehr belehrende auf das Planetensystem sich beziehende Karten erschienen sind) erhalten haben. Der Unterzeichnete hatte im verwichenen Herbste das Vergnügen zwei Blätter aus diesem neuen Mondatlas in der

III.

Ueber das Leuchten der Rhizomorphen.

(Als Nachtrag zu Bischofs Abhandl. über diesen Gegenstand B. IX. S. 259—305.)

In den Verhandlungen der Gesellschaft naturforschender Freunde in Berlin B. I. St. 4. Berlin 1824 befinden sich interessante Mittheilungen über diesen Gegenstand vom Oberbergamts-Referendarius Herrn von Laroche, mit Zusätzen des Herrn Oberberghauptmanns Gerhard. Die Beobachtungen des Herrn v. Laroche dienen zur Bestätigung der vom H. v. Derschau gemachten, wovon B. 9. S. 261. und folg. des Jahrb. der Ch. und Physik die Rede war. Mit Beziehung aber auf die Stelle in jener Abhandlung S. 264. wo es heifst, „das Leuchten der Rhizomorphen scheint an trockenen und kühlen Stellen weniger Statt zu finden, als an nassen und warmen" wollen wir hier hervorheben, was Herr Berghauptmann Gerhard in seiner Nachschrift vom 23. Dec. 1823. der Abhandlung des Herrn v. Laroche beifügt:

„In der am 4. Februar d. J. statt gefundenen Versammlung der naturforschenden Freunde hier-

---

Dresdner Kunstausstellung zu sehen und nun ist die erste Lieferung der Karten zugleich mit einem dieselben erläuternden Text erschienen, abgefafst mit der Gründlichkeit, die man von einem so ausgezeichneten Beobachter zu erwarten gewohnt ist. Die Zeichnung der Karten selbst übertrifft alles was wir bisher von der Art erhalten haben; sie sind nach Lehmannischen Principien bei Planzeichnungen ausgeführt, und die eben erschienene erste Abtheilung, welcher noch fünf folgen werden, enthält 6 Kupferplatten und darunter 4 Mondstafeln. Das Werk führt den Titel: *Topographie der sichtbaren Mondoberfläche.* d. H.

selbst hatte ich die Ehre dasjenige mitzutheilen, was im Bochumschen Bergamts-Reviere über die leuchtende Eigenschaft der Rhizomorpha subterranea beobachtet und einberichtet war.

Ich sagte damals, dafs eine Temperatur von 18—20° R. nothwendig sey, wenn das Leuchten Statt finden solle. Nach den neuesten Erfahrungen, die ich auf einer kürzlich beendigten Geschäftsreise selbst zu machen Gelegenheit hatte, bin ich belehrt, dafs obige Voraussetzung ganz unrichtig ist. Genannte Pflanze leuchtet, wenn auch die Temperatur viel geringer, nur wenige Grade über dem Gefrierpunkte ist. In einer solchen Temperatur habe ich diese höchst angenehme Erscheinung am 22. Sept. d. J. zu beobachten das Vergnügen gehabt und zwar bei Befahrung des Haupt-Umbruchortes auf dem tiefen Schaafberger Stollen, Tecklenburger Bergamts-Reviers Westphälischen Haupt-Bergdistrictes.

Das Ort ist im aufgeschwemmten Gebirge getrieben, der Wetterzug ist sehr stark, und eine bedeutende Menge Wasser, über 150 Cub. Fufs in der Minute, fliefst darauf ab. Es ist daher auf der Sohle dieses Ortes überaus nafs, in der Firste des ganzes Ortes sehr feucht; dieses ist aber gerade, was die Pflanze gedeihen macht und das Leuchten im hohen Grade befördert, ja der Pflanze diese Eigenschaft ertheilt, wenn sie auch von ihrer Geburtsstelle abgerissen wird. So sah ich einen Bündel der Rancken dieser Pflanze auf einem Steg in der Wassersaige liegen, der, als die Wasser sich verlaufen hatten, im vollkommensten Maafse leuchtete, und nur ein Lichthaufen zu seyn schien. Die Farbe des Lich-

tes möchte ich zwischen dem leuchtenden Phosphor und dem brennenden Zink bestimmen. Nicht so lebhaft als dieses Bündel, aber doch herrlich und klar leuchteten Pflanzen auf derselben Stelle des Stollen-Umbruch-Ortes, die noch auf ihrer Geburtsstelle an Kappe und Thürstock des Ortes sich fanden, doch war es an den Ranken weniger als an einzelnen Stellen, die mir Keime zu seyn schienen; die Verbreitung des Lichts war daher weniger lebhaft als bei jenem Bündel, wo jede einzelne Ranke durchaus leuchtete, daher auch so grofse Helligkeit um sich verbreitete, dafs der Umrifs der verschiedenen Gegenstände deutlich gesehn werden konnte.

Es ist zu vermuthen dafs, wo nicht in allen Bergwerken, doch auf den meisten, jene Pflanze — die häufig vorkommt und jedem Bergmanne bekannt ist — die leuchtende Eigenschaft habe, dafs sie aber selten darum entdeckt wird, weil eine ganze Zeit nöthig ist, ehe das Auge das Leuchten bemerkt. Ich war bei oben gedachter Befahrung unterrichtet, die Erscheinung hier zu sehen, dennoch konnte ich nicht gleich nach ausgelöschter Lampe das Leuchten wahrnehmen. Eine geraume Zeit verstrich, ehe mir es sichtbar wurde und gewifs war eine Viertelstunde nöthig ehe ich die Erscheinung in ihrer ganzen Pracht sah."

IV.

Allgemeine Bemerkungen über Lichterscheinungen in der vegetabilischen Natur.

Darüber wird in dem Edinb. philos. Journ. S. XXI. Jul. 1814. S. 232. folgendes angeführt:

„1) Erdäpfel in Kellern aufbewahrt, werden zuweilen, indem sie anfangen auszuwachsen und daher als Nahrung unbrauchbar sind, so leuchtend, dafs wir im Finstern bei ihrem Lichte, den Druck eines Buches lesen können. 2) Dictamnus albus verbreitet um sich in troknen Sommerabenden ein Atmosphäre, welche bei Annäherung eines Lichtes sich entflammt mit glänzend blauer Flamme. 3) Andere Pflanzen verbreiten Lichtfunken (sparkling light) wahrscheinlich von elektrischer Natur. Diefs ist der Fall bei den Blüthen der Calendula, Tropaeolum, Lilium bulbiferum und chalcedonium, Tagetes, Helianthus und Polyanthes, wie Herr Johnson von Wetherby im 3ten Bande S. 416 dieses Journals erwähnt. 4) Einige Pflanzen geben ein ruhiges stetiges Licht, von einer blaulichen grünlichen, oder gelblich-weifsen Farbe, wie Dematium violaceum Pers., Schistostega osmundacea W., Phytolacca decandra, Rhizomorpha pinnata Humb. u. s. w. Die Lichterscheinungen in den Schachten und Stollen unserer Bergwerke rühren oftmals von Rhizomorphen her. 5) Der milchige Saft einiger Pflanzen ist sehr leuchtend. 6) Stämme, Zweige und Wurzeln von Bäumen, im anfangenden Zustande der Zersetzung, werden leuchtend."

Anmerkungen des Herausgebers.

1) Als Zusatz zu dem was im unmittelbar vorhergehenden kleinen Aufsatze über das Leuchten der Erdäpfel gesagt wird, mag es nicht unzweckmäſsig seyn einige Stellen aus einem Aufsatze von Lichtenberg hervorzuheben (s. dessen vermischte Schriften B. 5. S. 451 — 455) um nämlich durch die von Lichtenberg erzählte Geschichte die Natur dieser Lichterscheinung zu charakterisiren, welche fast die stärkste zu seyn scheint, die im Pflanzenreiche bisher beobachtet wurde.

„Am 7. Januar 1790, erzählt Lichtenberg, ging ein Officier zu Strasburg des Abends um 11 Uhr an den Kasernen vorbei und bemerkte in einem Zimmer der gemeinen Soldaten noch Licht. Da dieses den Leuten scharf verboten ist, und also Feuer zu vermuthen war, so verfügte er sich sogleich nach dem Zimmer. Als er hereintrat, fand er die Leute im Bette sitzend und voller Vergnügen über leuchtende Körper, mit denen sie auf der Decke ihr Spiel trieben. Auf Befragen, was das sey, hörte er, daſs es Stücke von rohen Kartoffeln wären, die sie, als sie welche für die morgende Suppe geschälet, beim Aufschneiden untauglich befunden und weggeworfen, nachher aber leuchten gesehen und wieder aufgenommen hätten. Der Officier lieſs sich einige Scheiben geben, um sie zu untersuchen, und fand, daſs sie von einer Kartoffel waren, die bereits in die Keimungs-Gährung übergegangen war. Sie leuchtete so stark, daſs man bequem dabei lesen konnte. Am Tage untersucht, fand er sie wenig mehlig, mit

weiſsen Adern durchlaufen und mit einer Menge den bloſsen Augen kaum sichtbarer Theilchen besäet, die einen fast metallischen Glanz hatten; sie hatten den frischen Champignon-Geruch, den man auch beim leuchtenden faulen Holze bemerkt. Am 8. Jan. leuchteten sie noch, aber schwächer, den 9. noch schwächer, am 10. war alles Licht verschwunden. Bekäme man den Proceſs, Kartoffeln leuchtend zu machen und zwar durch bloſses Keimen lassen, in seine Gewalt, so würden sie unstreitig einen neuen Vortheil, zumal den Armen, bei manchen Verrichtungen, gewähren. Noch muſs ich bemerken, daſs der bekannte Herr Valmont de Bomare ein Sendschreiben dieses Officiers über diese merkwürdige Erscheinung in der Königl. Gesellschaft zur Beförderung des Ackerbaues vorgelesen hat."

2) Was die Erscheinung am Dictamnus albus betrifft, welche von einer Atmosphäre aus ätherischem Oeldunst, die sich entzünden läſst, herrührt: so gehört diese offenbar nicht hierher.

3) Auf das Zeugniſs von sehr wenigen Personen gründen sich die in No. 3 des vorhergehenden Aufsatzes erwähnten Lichterscheinungen; und doch ist von sehr bekannten Gewächsen die Rede, so daſs man schwer begreift, warum die zur Hervortretung dieser Lichterscheinungen nöthigen Bedingungen so äuſserst selten eintreten sollten. In Beziehung auf Tropaeolum kann man vergleichen Svensk. acad. Handl. 1762 S. 284; so wie 1788 derselben Abhandlungen S. 82. hinsichtlich auf Lilium bulbiferum und Tagetes. — Bertholon de St. Lazare in seiner Schrift über die Electricität in

Beziehung auf die Pflanzen ist geneigt diese Erscheinung vom Einflusse der elektrischen Materie abzuleiten. Vergl. auch *Volta's* meteorologische Briefe 1. 243.

4) Die in N. 4 des vorhergehenden Aufsatzes angeführten Gewächse sind es, bei welchen man das Leuchten als Aeufserung ihrer Lebensthätigkeit am häufigsten wahrgenommen hat. In Beziehung auf *Schistostega osmundacea* findet man neuere Beobachtungen in der botanischen Zeitung von 1823. oder Jahrg. 6. S. 123. Interessant ist es, dafs so wie im Thierreich *) bei den niedern Gattungen besonders die Lichterscheinungen hervortreten, dasselbe auch im vegetabilischen Reiche Statt zu finden scheint. Was endlich

5) das Leuchten der Wurzeln und des in Fäulnifs übergehenden Holzes betrifft, so ist hierbei vorzüglich an *Heinrichs* Beobachtungen zu erinnern in seinem trefflichen Werke über die Phosphoreszenz der Körper.

*) Vergl. *Macartney's* Abhandl. B. X. der alt. R. d. Journ. S. 409—444. Wundersames über leuchtende Thiere findet man in einem der neuern Hefte von *Zachs Correspondence astronom.* 1824. oder Vol. X. Nr. 1. S. 79. unter der Ueberschrift „*est-ce fable ou est-ce verité*" zusammengestellt.

Historische Nachweisung hinsichtlich auf Liquefaction der Gasarten;

von

M. Faraday.

(Uebersetzt aus dem *Journ. of Science, litter. and the Arts* Nr. XXXII. S. 229—240., von *W. Butterlin*, Mitgliede des physik. Semin. zu Halle.)

In der Zeit, wo ich zuerst Chloringas*) in eine Flüssigkeit verwandelte, wuſste ich nicht, daſs einige Gasarten schon früher in eine flüssige Form gebracht worden waren; aber da ich jüngst erwog, daſs solche Resultate auch ohne gehörige Beachtung der Experimentatoren erhalten worden seyn könnten, so ward ich bei dem Nachsuchen überrascht, mehrere Beobachtungen der Art zu finden. Ich hielt es für gut sie zusammen zu stellen, um wie billig etwas beizutragen, mehr allgemeine Aufmerksamkeit auf dieselben zu lenken als sie bisher erhalten haben. Ich will die Versuche in chronologischer Ordnung aufführen, sowohl die miſslungenen als die gelungenen, und sowohl die, wo die wahrscheinliche Liquefaction des Gases unbeachtet blieb, als wo sie angemerkt und beschrieben wurde.

*) *Philos. Transact.* 1823 S. 168. 189.

Kohlensäure. Die Philos. Transact. von 1797 enthalten S. 222 eine Nachricht von Experimenten die Graf *Rumford* anstellte, um die Kraft des Schiefspulvers zu bestimmen. Nicht zufrieden, weder mit den Resultaten noch mit den Mitteln welche man zuvor angewandt hatte, versuchte dieser Naturforscher Schiefspulver zu entzünden in Cylindern von bekanntem Durchmesser und Inhalt, die von einer, mit nach Gefallen abzuänderndem Gewicht beschwerten, Klappe verschlossen waren. Dadurch dafs er das Gefäfs stark und das Gewicht schwer genug machte, gelang es ihm, den Procefs auf den Raum, den vorher das Pulver einnahm, zu beschränken. Der Zweck des Grafen bewog ihn in verschiedenen Experimenten die Menge des Schiefspulvers zu verändern und die Kraft zu schätzen blos in dem Augenblick des Entzündens, wo ihr Maximum eintrat. Diese Kraft, die er ungeheuer grofs fand, schreibt er dem heftig erhitzten Wasserdunste zu und nimmt gar keine Rücksicht auf die Kraft der entwickelten gasartigen Körper. Ohne hier die Phänomene zu berücksichtigen, welche *Rumford* eigentlich erforschen wollte, wollen wir anmerken, dafs in manchen seiner Versuche wahrscheinlich einige Gasarten und besonders kohlensaures Gas in flüssigen Zustand versetzt wurden. Er sagt: „Wenn die Kraft des erzeugten elastischen Dunstes hinreichend war das Gewicht aufzuheben, so wurde die Explosion von einem sehr scharfen und überaus lauten Schall begleitet; wenn aber das Gewicht nicht aufgehoben und auch wenn es nur ein wenig bewegt wurde, aber nicht genug den ledernen Pfropf ganz aus dem

Cylinder heraus zu treiben und das elastische Fluidum entweichen zu lassen: so war der Knall kaum noch in der Entfernung einiger Schritte hörbar und glich gar nicht dem Knalle der gewöhnlich die Explosion von Schiefspulver begleitet. Er glich mehr dem Geräusche bei dem Zerbrechen einer kleinen Glasröhre, als sonst einem Tone womit es könnte verglichen werden. In mehreren dieser Versuche, in welchen der elastische Dunst zurückgehalten wurde, folgte auf diesen schwachen Knall, welcher die Explosion des Pulvers begleitete, sogleich ein anderes ganz davon verschiedenes Geräusch, welches durch das Zurückfallen des Gewichts auf den Cylinder, nachdem es ein wenig gehoben war, aber nicht genug um den ledernen Pfropf ganz herauszutreiben, erzeugt zu werden schien. In einigen dieser Experimente entwich nur ein sehr kleiner Theil des erzeugten elastischen Fluidums, und in diesem Falle war der Schall von einer besondern Art und, obgleich in einer ziemlich starken Entfernung hörbar, glich er dennoch gar nicht dem Knall einer Flinte. Es war eher ein sehr starkes plötzliches Zischen, als ein heller und lauter Knall.“

An einer andern Stelle heifst es: „Was in allen den Experimenten, wo das erzeugte elastische Fluidum gänzlich zusammen gehalten wurde, sehr merkwürdig ist, war die geringe Menge expansiver Kraft welche dieses Fluidum zu haben schien, wenn es nur einige Minuten oder Secunden in dem Gefäfse verschlossen blieb; denn wenn man das Gewicht mit Hülfe seiner Handhabe aufhob und das Fluidum entschlüpfen liefs, so entwich es, statt mit einem

lauten Knalle zu entfliehn, mit einem zischenden Geräusch, kaum so stark als der Knall einer gewöhnlichen Windbüchse und seine Wirkung gegen den ledernen Pfropf, womit es das Heben des Gewichts unterstützte, war so gering, daſs es gar nicht bemerkbar war.“ Dieſs schreibt *Rumford* der Bildung einer harten (steinähnlichen) Masse zu, welche im Cylinder durch Verdichtung dessen entstand, was im Augenblicke des Glühens ein elastisches Fluidum war. Eine solche Substanz wurde jedesmal in diesen Fällen gefunden; wenn aber die Explosion das Gewicht hob und den Pfropf hinausstieſs, so blieb nichts ähnliches zurück.

Die Wirkungen die hier beschrieben sind, sowohl der elastischen Kraft als deren Aufhören bei der Erkaltung, können, wie einleuchtet, eben so sehr der Kohlensäure oder andern Gasarten, als dem Wasser zugeschrieben werden. Das starke plötzliche Zischen, welches bemerkt wurde, wenn nur ein kleiner Theil der erzeugten Producte entwich, kann durch das Entweichen der Gasarten in Luft mit verhältniſsmäſsig sehr wenig Wasser bewirkt worden seyn, indem unter den obwaltenden Umständen wohl der Wasserdunst aber nicht die Kohlensäure zurückgehalten werden könnten; denn man kann nicht bezweifeln daſs unter ähnlichen Umständen die Elasticität der Kohlensäure weit die des Wassers übertrifft. Graf *Rumford* sagt, daſs das angewandte Schieſspulver, wenn es gut zusammen geschüttelt wurde, eher weniger Platz einnahm, als ein ihm gleiches Gewicht Wasser. Die Quantität des vorhin erwähnten Rückstandes, welcher von einer gegebenen Masse

Schiefspulver zurückgelassen wurde, ist nicht angegeben, so dafs der wahre Raum, welcher durch die Dämpfe von Wasser und Kohlensäure u. s. w. im Augenblick des Glühens eingenommen wird, nicht bestimmt werden kann. Dennoch kann man nicht zweifeln, dafs wenn die Dämpfe vollkommen eingeschlossen waren, sie in demselben Zustande sich befanden, wie bei *Cagniard de la Tour's* (im 15ten Bande des *Journ. of sciences* beschriebenen) Experimenten.

Wenn man die Substanzen einige Minuten oder nur Secunden im Cylinder liefs, so verminderte sich die zuerst beobachtete Expansivkraft aufserordentlich, so, dafs sie kaum die der Luft einer geladenen Windbüchse übertraf. Dem zu Folge hätte alles, was durch Verwandlung des Wassers und einiger andern Producte in Dunst bewirkt worden war, ein Ende gehabt, sobald die Masse des Metalls die Hitze weggenommen, und wäre zur harten Substanz übergegangen, welche man im Cylinder fand. Diefs aber dürfen wir gewifs annehmen, dafs bei der Verbrennung eine Masse Kohlensäure erzeugt wurde, welche, wenn sie eingeschlossen blieb, bei der Erkältung des Apparats eine dem Gewichte von mehreren Atmosphären gleiche Elasticität zeigte; und da sie condensibel ist, so wurde ein Theil flüssig und wirkte dazu, die Kraft so weit zu vermindern, als man sie nachher fand.

Ammoniak. Ich finde die Condensation von Ammoniumgas bemerkt in *Thomson's System* erste Ausgabe B. I. 405. und andern Ausgaben; *Henrys Chemistry* I. 237. *Accums Chemistry* I.

310. *Murrey's Chemistry* II. 73. und *Thenard's Traité de Chimie* II. 133. Herr *Accum* führt *Fourcroy's* und *Vauquelin's* Experimente an (*Annales de Chimie* XXIX. 289.) hat aber die Sache mißverstanden. Diese beiden Chemiker gebrauchten sehr stark gesättigte Auflösung von Ammonium (nach S. 281. 286.) und nicht das Gas; und ihre Versuche mit Gas, namentlich mit schwefeligsaurem Gas, salzsaurem Gas und Schwefelwasserstoff erklären sie selbst für erfolglos S. 287: „Alles was wir sagen können, ist, daſs die Condensation der meisten dieser Gasarten über $\frac{1}{4}$ ihres Volums betrug."

Thomson, *Henry*, *Murray*, und wie ich vermuthe *Thenard* berufen sich auf das Experiment von *Guyton de Morveau Ann. de Chimie* XXIX 291. 297. *Thomson* führt an, daſs der flüssige Zustand bei einer Temperatur von — 45° eintrete, ohne auf den Zweifel Rücksicht zu nehmen den *Morveau* selbst aufwirft, daſs Wasser im Gas zugegen gewesen sei, aber *Murrey*, *Henry* und *Thenard* führen es an daſs wahrscheinlich Wasser mit im Spiel war. *)

Sir H. Davy welcher sich in seinen *Elements of Chemical Philosophy* S. 267. auf dieses Experiment beruft, hebt das Unentscheidende desselben hervor, aus den schon von *Morveau* beigebrachten Gründen, und da nun der Widerstand

*) *Faraday* führt hier umständlich noch die Beschreibung der von *Morveau* bei diesem Versuche gebrauchten Vorrichtungen an, welche jedoch füglich hinwegbleiben kann, da von einem nicht zum Zwecke führenden Versuche die Rede ist. d. H.

des Dunstes vom trockenen flüssigen Ammonium bekannt ist, so ist gar nicht daran zu zweifeln, dafs *Morveau* nur eine sehr concentrirte Auflösung von Ammonium in Wasser erhalten hat. Ich finde, dafs die Kraft des Ammoniakdunstes, des durch Kali ausgetrockneten, der Kraft von 6,5 Atmosphären bei 50° F. gleich ist *) und nach aller Analogie würde es eines sehr starken Grades der Kälte, welche zu erreichen bis jetzt noch über unser Vermögen ist, bedürfen, diese Kraft aufzuheben oder ihr das Gleichgewicht zu halten.

Schwefeligsaures Gas. Das schwefeligsaure Gas soll *Monge* u. *Clouet* in ein Fluidum verdichtet haben; die Beschreibung ihres Processes aber war mir nicht möglich aufzufinden. Es beziehen sich darauf *Thomson* in seinem *System* erste Ausg. B. II. 24. und in den folgenden Ausgaben, *Henry* in seinen *Elem.* I. 341. *Accum Chimistry* I. 139. *Aikin* u. *Nicholson* in ihren *Chemic. Diction.* Art. schwefeligs. Gas und *Murray* in seinem System II. 405. Alle diese Autoren erwähnen die gleichzeitige Anwendung von Kälte und Druck, aber nur *Thomson* allein beruft sich auf eine Autorität u. zwar von *Fourcroy* II. 74. Es ist sonderbar, dafs *Fourcroy* der Condensation als eines von den Mitteln nicht erwähnt, die von *Monge* und *Clouet* angewendet wurden, sondern nur sagt, das Gas sey fähig bei einer Kälte von 28° tropfbar flüssig zu werden. „Diese letzte Eigenschaft" fügt er hinzu „welche durch die Bürger *Monge* und *Clouet* entdeckt wurde und wo-

*) S. *philos. Transact.* 1824. S. 197.

durch es sich vor allen andern Gasen auszeichnet, scheint es dem Wasser zu verdanken, welches es aufgelöst enthält, und mit welchem es so fest verbunden ist, daſs jede genaue Bestimmung des Verhältnisses seines Radicals zum säuernden Princip unmöglich wird.«

Ohnerachtet *Fourcroy's* Einwurf ist wenig Grund da zu zweifeln, daſs *Monge* und *Clouet* das Gas wirklich verdichteten; denn ich habe seitdem gefunden, daſs wegen der geringen elastischen Kraft seines Dunstes bei gewöhnlicher Temperatur, welcher der von zwei Atmosphären gleich ist *) eine verhältniſsmäſsig geringe Erniedrigung der Temperatur hinreichend ist, es beim gewöhnlichen Drucke flüssig zu machen, oder ein geringer hinzugefügter Druck um es bei der gewöhnlichen Temperatur im flüssigen Zustande zu erhalten, so daſs es also diesen Chemikern glücken muſste, sie mochten nun Kälte allein anwenden, wie *Fourcroy* angiebt, oder Kälte und Druck, wie die andern Chemiker angeben, dasselbe in einer flüssigen Form darzustellen.

Chlor. *De Morveau* wurde, während er sich mit der Anwendung der besten Mittel beschäftigte, die faulen Ausdünstungen und die ansteckenden Miasmen zu zerstören, auf die Anwendung des Chlors als des besten Mittels zu diesem Zwecke geleitet, und er schlug den Gebrauch von Flaschen vor, welche die nöthigen Materialien zur Erzeugung dieser Substanz enthielten. Eine welche in seinem *Traité du moyen de desinfecter l'air* (1801) be-

*) *S. philos. Transact.* 1823. S. 192.

schrieben ist, faſste ohngefähr zwei Kubikzoll; etwa 62 Gran vom schwarzen grob gepulverten Mangan wurden hineingethan und dann das Gefäſs zu zwei Drittheilen mit Königswasser angefüllt, dann wurde es geschüttelt und in kurzer Zeit erzeugte sich reichlich Chlor. *Morveau* bemerkt, wie leicht das Chlor in solchen Flaschen zurück gehalten wird. Ein so zubereitetes und vergessenes Gefäſs gab, als es nach acht Jahren geöffnet wurde, einen sehr starken Geruch nach Chlor.

Es ist mir erinnerlich, daſs *Morveau* den Gebrauch ähnlich gefüllter Phiolen vorgeschlagen habe, die so stark und so gut verstopft und verschraubt seyen, daſs kein Gas entweichen könne, wenn nicht die Schraube oder der Kork gelöst wird; aber ich konnte keinen Bericht auffinden über diese Phiolen. Wenn solche wirklich gemacht worden, so ist es sehr wahrscheinlich, daſs in einigen Fällen flüssiges Chlor in ihnen enthalten gewesen ist. Denn da sein Dunst bei 60° Fahr. nur die Kraft von vier Atmosphären hat*) so müssen die hineingebrachten Stoffe oft viel mehr Chlor erzeugt haben, als genug war den Raum auszufüllen und das darin enthaltene Fluidum zu sättigen und es muſste dann das Chlor die flüssige Form annehmen. Wenn Gefäſse solcher Art nicht gemacht worden sind, so macht unsere jetzige Kenntniſs von der Kraft des Chlordunstes uns fähig, sie in einer viel bequemern und tragbarern Form zu construiren.

Arsenikwasserstoff. Dieſs ist ein Gas wel-

*) *Philosophical Transactions* S. 192. 1823.

ches, wie man sagt, schon seit 1805 verdichtet worden. Den Versuch stellte *Stromeyer* an und der Erfolg mit manchen andern Resultaten, die sich auf dasselbe Gas bezogen, wurde der Göttingischen Gesellschaft am 12ten October 1805 mitgetheilt. S. *Nicholson's Journal* XIX. 382. dann *Thenard Traité de Chimie* I. 373. *Brandes Manual* II. 212. und *Annales de Chimie* LXIV. 303. Keine von diesen enthält das Original-Experiment und die folgende Stelle ist aus *Nicholson's Journal*. Das Gas wurde im pneumatischen Apparat aufgefangen während man eine Verbindung von 15 Theilen Zinn und ein Theil Arsenik in starker Salzsäure digerirte. „Obgleich das arsenikhaltige Hydrogengas seine luftförmige Gestalt unter jedem bekannten Grade atmosphärischer Temperatur und Druckes behält, so verdichtete es Professor *Stromeyer* doch so weit, daſs er es theilweise zu einem Fluidum machte, dadurch, daſs er es in eine Mischung von Schnee und salzsaurem Kalk tauchte, worin mehrere Pfunde Quecksilber in wenig Minuten gefroren waren." Durch den Umstand, daſs es nur theilweise in ein Fluidum verwandelt wurde, können wir auf den Verdacht geleitet werden, daſs wohl eher der Antheil Wasser im Gase verdichtet wurde, als das Gas selbst, eine Vermuthung, die mir dadurch noch wahrscheinlicher wird, daſs ein Druck von 3 Atmosphären nicht fähig war bei einer Temperatur von 0° F. das Gas flüssig zu machen.

Chlor. Das merkwürdigste und directeste Experiment, welches mir noch aufgestoſsen ist im Laufe meines Suchens nach solchen Versuchen, die

mit der Verdichtung von Gasen zu Flüssigkeiten in Verbindung stehen, sind eine Reihe von Versuchen, welche Herr *Northmore* in den Jahren 1805—1806 angestellt hat. Er erwartete, dafs die verschiedenen Verwandtschaften, welche unter den Gasen beim gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre Statt finden, Veränderungen unter dem Einflusse der Verdichtung erleiden würden, und in dieser Absicht wurden die Experimente gemacht und beschrieben. Die Resultate der Flüssigwerdung waren deshalb zufällig, aber gegenwärtig will ich diese allein hervorheben. Herrn *Northmore's* Abhandlungen finden sich in *Nicholson's Journal* XII. 368. XIII. 232. In der ersten ist sein Apparat beschrieben, nämlich messinge Condensations-Pumpe und birnförmige Glas-Recipienten von 3½ — 5 Kub. Z. Inhalt und von ¼ Z. Dicke. Manchmal wurde angenommen, dafs so viel als 18 Atmosphären in ein Gefäfs zusammengeprefst waren, aber es wird hinzugefügt, dafs man auf diese Angaben sich nicht bestimmt verlassen kann, da die Neigung des Gases neben dem Stempel zu entweichen es sehr schwer macht, es zusammen zu halten.

Da wir nun den Druck des Chlorindunstes wissen, so kann kein Zweifel seyn, dafs die folgende Stelle eine wirkliche Flüssigmachung des Gases beschreibt. „Bei der Zusammenpressung von beinahe zwei Pinten oxygenirt salzsauren Gases in einem Recipienten von 2½ Kubikzoll Inhalt wurde es plötzlich in ein gelbes Fluidum verwandelt, welches so flüchtig war, dafs es unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre sich sogleich in Dunst verwandelte,

wenn die Schraube des Recipienten geöffnet wurde. Ich habe nicht nöthig hinzuzufügen, daſs dieses Fluidum in solchem Grade der Concentration etwas ganz unerträglich Stechendes hat." Es blieb ein geringes Residuum von gelblicher Substanz nach der Verdünstung übrig, welches wahrscheinlich aus dem bei der Maschine angewandten kleinen Antheil Oel und Fett entstanden war u. s. w. XIII. 235.

Salzsaures Gas. Herr *Northmore* erhielt, als er mit salzsaurem Gase operirte, solche Resultate, die ihn bewogen, anzunehmen, daſs er es in jeder Menge flüssig machen könne. Da aber der Druck des salzsauren Dunstes bei 50° F. ohngefähr 40 Atmosphären gleich ist*), so muſs er sich geirrt haben. Folgendes ist sein Bericht: „Ich ging nun zu dem salzsaurem Gase über: bei der Verdichtung einer geringen Menge davon blieb eine schön grün gefärbte Substanz an den Seiten des Recipienten hängen, die alle Eigenschaften der Salzsäure hatte. Als aber eine groſse Menge (4 Pinten) verdichtet wurden, war das Resultat eine gelblich grüne gallertartige Substanz, die sich nicht verflüchtigte, aber augenblicklich von ein Paar Tropfen Wasser absorbirt wurde; sie ist von einer sehr stechenden Beschaffenheit, da sie die wesentliche Substanz der Salzsäure ist. Da dieses Gas sehr leicht flüssig wird, so hat es wenig oder gar keine Elasticität, so daſs jede Quantität ohne Gefahr condensirt werden kann. Um diese und andere Gasarten, welche vom Wasser absorbirt werden, zu sammeln, nehme ich zur Hülfe eine

*) *Philosophical Transactions* 1823. S. 198.

luftleere Florentiner Flasche, und in einigen Fällen eine leere Blase, welche durch einen Korkstöpsel mit dem Ende der Retorte verbunden ist (XIII. 235.)" Es ist wahrscheinlich, daſs die Leichtigkeit der Verdichtung, oder sogar der Verbindung, welche das salzsaure Gas in Verbindung mit Terpentinöl zeigt, demselben auch bei einem geringen Drucke in Berührung mit gewöhnlichem Oel zukommt, und daſs so die Resultate entstanden sind, welche Herr *Northmore* beschreibt.

Schwefeligsaures Gas. In Hinsicht auf dieses Gas sagt Herr *Northmore* „nachdem ich ohngefähr 1½ Pinten schwefeligsaures Gas gesammelt hatte, fing ich an, es zu verdichten in einem Recipienten von 3 Kbkzoll Inhalt, aber nach wenig Stöſsen wurde der Stempel unbeweglich, indem er gänzlich durch die Wirkung des Gases zurückgestossen wurde. Eine hinreichende Menge Gas war demnach so zusammengepreſst, um einen Dunst zu bilden und ein dickes schleimiges Fluidum fing an zur Seite des Recipienten herabzuträufeln, welches im Augenblick mit einem erstickenden Geruch verdunstete, wenn der Druck aufgehoben wurde. (XIII. 236.)" Dieses Experiment bestärkt, wie Herr *Northmore* bemerkt, die Versicherung von *Monge* und *Clouet*, daſs sie durch Kälte und Druck dieses Gas condensirt hätten. Das oben beschriebne Fluidum war sicher mit Oel verunreinigt, weil es aber nach aufgehobenem Druck verdunstete, und weil jetzt die geringe Elasticität des schwefeligsauren Gases bekannt ist: so kann man nicht anstehn zuzugeben, daſs es flüssig gemachtes schwefeligsaures Gas war. Die Resultate,

welche Herr *Northmore* mit Chlorgas u. mit schwefeligsaurem Gas erhielt, sind angeführt in *Nicholson's Chimical Dictionary* unter dem Artikel Gas, (salzsaures oxygenirtes Gas und schwefeligsaures) und die über Chlor sind in *Murray's* System II. 550. angeführt, obgleich er Seite 405 desselben Bandes sagt: „dafs allein schwefligsaures Gas und Ammonium von den Gasen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur beständig elastisch sind, fähig gefunden sind flüssig zu werden."

Kohlensäure. Ein anderes Experiment, wobei es sehr wahrscheinlich ist, dafs flüssige Kohlensäure erzeugt wurde, ist von Herrn *Babbage* ums Jahr 1813 zu Chudley in Devonshire, wo ein Kalkstein von dunkler Farbe und von festen Textur vorkommt, gemacht worden. Ein Loch ohngefähr 30 Zoll tief und 2 Zoll im Diameter wurde von den Arbeitern auf gewöhnliche Art in einen Kalksteinfelsen gemacht; es ging niederwärts gerade in den Felsen hinein. Eine Menge starker Salzsäure, ohngefähr 1½ Pinte, wurde dann hineingegossen und gleich darauf ein konischer hölzerner Pflock, welcher vorher mit Talg getränkt war, wurde fest in die Mündung dieses Loches hineingetrieben. Die Personen zogen sich dann so weit zurück, um das Resultat beobachten zu können; aber es zeigte sich nichts, und nachdem sie einige Zeit gewartet hatten, verliefsen sie den Platz. Der Pflock wurde nicht gelöst, und es wurde keine weitere Untersuchung vorgenommen; allein es ist sehr wahrscheinlich, dafs, wenn der Fels genugsam compact an dieser Stelle war und der Pflock dicht, und die Salzsäure in ge-

höriger Menge vorhanden war, daſs ein Theil des kohlensauren Gases sich zu einer Flüssigkeit verdichtet habe, und so eine der Zersetzung entsprechende Entwickelung der Kraft verhinderte, von welcher Herr *Babbage* erwartete, daſs sie den Fels zerreiſsen werde.

Oel-Gas-Dunst. Herr *Gordon* hat einen Versuch in den letzten Jahren gemacht, den er noch fortsetzt, verdichtetes Gas in Gebrauch zu bringen bei der *Construction* von tragbaren, eleganten und ökonomischen Gaslampen. Er gebraucht dazu Oelgas, und so viel ich glaube bis auf 30 Atmosphären verdichtetes, in Gefäſsen, welche, mit einem Hahn und mit einer feinen Röhre versehen, eine allmälige Ausdehnung und Verbrennung des Gases möglich machen. Während der Verdichtung des Gases in dieser Art hat man bemerkt, daſs sich eine Flüssigkeit von ihm absondere. Diese rührt indeſs nicht davon her, daſs das Gas flüssig wird, sondern daſs es Dunst absetzt, und diese Flüssigkeit bleibt, wenn aus dem Gefäſse genommen flüssig bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck. Man kann sie durch Destillation auf gewöhnlichem Wege reinigen, und sie verträgt sogar die Temperatur von 170° F. beim gewöhnlichen Luftdrucke ehe sie kocht. Es ist die vom Dr. *Henry* in den *Philosophical Transactions* 1821. S. 159. beschriebene Substanz.

Man hat keinen Grund zu glauben, daſs Oel-Gas, oder öelerzeugendes Gas, in eine Flüssigkeit verdichtet worden ist, oder daſs es diese Form bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 5 — 10 oder sogar 20 Atmosphäre annehmen wird.

Wäre es möglich, so würde sich uns eine kleine sehr sichere und tragbare Gaslampe von selbst darbieten, welche mit Flüssigkeit gefüllt werden könnte, ohne einem gröfseren Druck ausgesetzt zu seyn, als dem von der Kraft seines Dunstes abhängigen und welche eine hinreichende Menge Gas geben würde, so lange noch etwas von der Flüssigkeit vorhanden wäre. Sogleich nach der Verdichtung von *Cyanogen*, welche bei 50° F. Statt findet und bei einem Drucke von 4 Atmosphären, machte ich eine solche Lampe damit. Sie gelang vollkommen, aber sowohl die Kosten des Gases, als das schwache Licht seiner Flammen, als seine schädlichen Eigenschaften würden die Anwendung einer solchen Lampe unmöglich machen. Dennoch aber kann man vielleicht, ohne zu weit zu gehen, in den Producten von Oel, Harzen oder Kohlen u. s. w., wenn sie destillirt oder auf eine andere Art dem Zwecke gemäfs behandelt würden, eine Substanz auffinden, welche bei gemeiner Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke sich als Gas zeigt, durch den Druck von 2, 6—8 Atmosphären aber zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, und welche, wenn sie brennbar ist, eine Lampe von der beschriebenen Art geben würde *).

Atmosphärische Luft. Da es mein Plan ist die Aufmerksamkeit auf die Resultate zu lenken, welche über Flüssigmachung von Gasen vor denen erhalten wurden, die in den *Philosophical Transactions* 1823 beschrieben sind, so habe ich vielleicht

*) Hinsichtlich auf die Wahrscheinlichkeit solcher Resultate siehe eine Abhandlung über das ölerzeugende Gas in den *Annals of philosophy*. Jan. 1822 S. 37.

nicht nöthig, mich auf die Bemerkung zu beziehen, welche in den *Annals of Philosophy* Neue Reihe VI. 66. über die vermeinte Flüssigmachung der atmosphärischen Luft unter einem Drucke von beinahe 1100 Atmosphären von Herrn *Perkins* gegeben ist. Da aber ein solches Resultat höchst interessant seyn würde, und es der einzige mir hierüber bekannt gewordene Zusatz ist zu dieser Gattung von Versuchen: so macht es mir Vergnügen, solches anzuführen, und auch die merkwürdige Verschiedenheit hervor zu heben zwischen diesem Resultat und denjenigen, welche der Gegenstand dieser und anderer Abhandlungen sind, worauf ich mich bezog. Herr *Perkins* sagt mir, daſs die Luft bei diesem Drucke verschwand, und daſs an ihrer Stelle eine geringe Menge eines Fluidums zurückblieb, welches in diesem Zustande beharrte wenn der Druck entfernt wurde, wenig oder gar keinen Geschmack hatte und auf die Haut nicht wirkte. So weit man über seine Natur entscheiden konnte, glich es dem Wasser. Wenn solches bei Wiederholung des Versuchs wirklich als das Product von gewöhnlicher zusammengedrückter Luft befunden wird: so zeigt sein Beharren im flüssigen Zustande, daſs es ein Resultat einer Art sey, welches sich von den oben erwähnten sehr unterscheidet, und nothwendig von viel wichtigeren Folgen ist.

Ueber Salpetererzeugung.

I.

Ueber die natürlichen Salpetergruben in Ceylon.

(Aus den *Annales de Chimie et de Physique* B. XXV. S. 209—214. übersetzt von *C. Schellbach*, Midgliede des physikal. Seminars in Halle *)

Eine grofse Zahl von Naturforschern war seit einiger Zeit mit der Art der Erzeugung des Salpeters in

*) Ich theile diese Abhandlung besonders darum mit, weil sie vielleicht jemanden veranlassen kann, eine von dem trefflichen *Gehlen* angefangene Arbeit wieder aufzunehmen. Derselbe nämlich legte wenig Werth auf das Analysiren einzelner Mineralien, aber wohl ganzer Reihen derselben und glaubte besonders, dafs es vorzüglich lohnend seyn würde, die Veränderungen zu studiren, welche bei der Verwitterung der Mineralien und den öfters davon abhangenden, oder damit zusammenhangenden, Uebergängen in andere vorkommen. Namentlich beschäftigte ihn der Uebergang des *Feldspathes* in *Porcellanerde* durch Verwitterung (s. d. J. ält. Reihe I. 442.) und nun sehen wir, wie interessant die Betrachtung des (neben Kalk vorkommenden) Feldspathes noch von einer andern Seite ist. — In Auftrag der Bayerischen Regierung schrieb *Gehlen* auch eine populäre Anleitung zur Salpetergewinnung, weil es der Plan war, die Anlagen grofser Salpeterplantagen zu befördern. Der Plan dieser Ausführung im Grofsen ist, so viel mir bekannt wurde, nicht gelungen; aber man wird in dieser vorliegenden Abhandlung Winke finden, wie er vielleicht unter gewissen äufsern Verhältnissen und Bedingungen gelingen könnte. d. H.

Europa beschäftigt, und da die Frage noch nicht völlig aufgelöst scheint, so glaubten wir die Resultate der Untersuchung eines geschickten Chemikers, *John Davy's*, über die natürlichen Salpetergruben in Ceylon hier mittheilen zu müssen.

Es sind in dieser Insel 22 Höhlen aus denen der Salpeter gewonnen wird. Die zu *Memoora* ist in die senkrechte Seite eines 300 Fuſs hohen waldumwachsenen Berges gegraben. Ihr Eingang, fast halbzirkelförmig, hat 100 Fuſs in die Breite und 80 in die Höhe; die ganze Tiefe der Höhle beträgt ungefähr 200 Fuſs; ihr Hintergrund ist eng und finster, ihr Boden felsig und erhebt sich rasch vom Eingange an. Diese Höhle muſs theils als eine natürliche theils als eine künstliche angesehen werden. Man arbeitet darin seit 50 Jahren ohne Unterbrechung während der sechs Monate der trocknen Zeit. Nach der bestehenden Vorschrift liefert jährlich jeder Arbeiter in die Magazine des Gouvernements ohngefähr einen halben Zentner Salpeter. Als *John Davy* die Anstalt besuchte, belief sich die Zahl dieser Arbeiter nur auf sechzehn.

Zu Memoora befindet sich der Salpeter an den Wänden der Höhle. Die Arbeiter behauen die Gebirgsart mit kleinen Hacken, und verwandeln die abgebrochnen Stücke in Pulver. Dieses Pulver, mit einer gleichen Menge Holzasche vermischt, wird mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, dasselbe in gebrannten irdenen Gefäſsen gesammelt und bis auf einen gewissen Grad abgeraucht. Dann setzt man die Auflösung bei Seite; das Salz krystallisirt, man nimmt es heraus und läſst es abtropfen.

In der Höhle zu Boulatwellegodde, einer der beträchtlichsten auf Ceylon, fand *John Davy* eine unzählige Menge Fledermäuse; in der zu Memoora hingegen waren keine.

Folgendes ist die wörtliche Uebersetzung der Bemerkungen, welche der Verfasser über diese Höhlen macht.

„Nach der Prüfung der Höhlen, welche ich besuchte, so wie auch nach den Proben, welche man mir aus andern Höhlen sandte, die ich niemals gesehen habe, schließe ich, daſs sie alle ähnlich, und die Gebirgsart, in welcher sie vorkommen, immer wenigstens kohlensauren Kalk enthält und Feldspath. Die Zersetzung des letzteren gibt die Basis des Salzes; und der kohlensaure Kalk veranlaſst durch eine eigenthümliche bis jetzt, ihrer Natur nach, noch unbekannte Einwirkung auf das Oxygen und Azot der Atmosphäre, die Erzeugung der Säure. Zur Begründung dieser Ansicht muſs ich bemerken, daſs ich niemals habe Salpeter entdecken können, außer auf der Oberfläche der Körper, da wo die Luft Zutritt hatte; daſs er immer von salpetersaurem Kalke oder salpetersaurer Magnesia begleitet war; daſs man keinen findet in Gebirgsarten, welche nicht Kalk und Feldspath enthalten; daſs die Reichhaltigkeit der Gebirgsarten im Allgemeinen dem Ueberflusse und der innigen Mischung dieser beiden Bestandtheile entspricht und endlich, daſs meine Versuche mit einer Mannigfaltigkeit von Proben salpeterhaltiger Erde in Indien, welche Hr. *Brown* in Calcutta mir zu verschaffen die Güte hatte, zu denselben Schlüssen führten. Die gleichzeitige Gegen-

wart der atmosphärischen Luft, des Kalkes und eines mineralischen Alkali ist unumgänglich nöthig zur Bildung des Salpeters; aber es giebt noch andere Umstände, wenn meine Beobachtungen richtig sind, welche seine Erzeugung sehr befördern, indem besonders die Gegenwart von ein wenig Feuchtigkeit und etwas thierischer Materie einflussreich darauf zu seyn scheinen. Die Feuchtigkeit ist vielleicht unerläfslich; denn ich habe in einigen Höhlen Stellen gefunden die ganz von Salpeter entblöfst waren, und in denen sich dennoch, abgesehn von ihrer grofsen Trockenheit, alle Umstände zu vereinigen schienen, welche zur Erzeugung dieses Salzes erforderlich sind."

„Die thierische Materie scheint denen, die mit den chemischen Principien nicht vertraut sind, die wahre Quelle des Salpeters. Meine Landsleute in Ceylon, überzeugt von dieser Entstehungsart des Salpeters, leiten dieselbe gewöhnlich von den Excrementen der Fledermäuse ab, von denen jene Höhlen mehr oder weniger angefüllt sind. Aber diese Meinung ist leicht zu widerlegen und dagegen zu zeigen, dafs die Gegenwart der Excremente dieser Thiere, oder einer andern thierischen Materie, wohl die Salpetererzeugung begünstigt aber nicht unumgänglich nöthig ist. Ich habe dazu blos nöthig die Salpetergrube zu Memoora anzuführen, worin durchaus keine thierische Materie vorkommt, worin ich aber eine aus Kalkspath, Feldspath, Quarz, Glimmer und Kalk bestehende Gebirgsart antraf, welche liegend an einem feuchten Orte und der Luft ausgesetzt, in einem Zustande langsamer Zersetzung sich befindet und sehr stark mit Salpeter angefüllt war; und um-

gekehrt, dafs mir es nie möglich war die geringste Spur von diesem Salze in den Excrementen der Fledermäuse zu entdecken, die in groſser Menge in einer alten verlassenen Pagode aufgehäuft waren.... Ich will hier die Resultate der Versuche anführen die ich über die Zusammensetzung der Gebirgsarten, welche zu Doombera den meisten Salpeter gaben, und über das reichhaltigste Erdreich zu Ouva und Bengalen angestellt habe. Die Gebirgsart der Höhle zu Memoora welche, wie schon erwähnt, keine thierische Materie enthält, besteht in 100 Theilen aus

Salpetersaurem Kali	2,4;
Salpetersaurer Magnesia . . .	0,7;
Schwefelsaurer Magnesia . .	0,2;
Wasser	9,4;
Kohlensaurem Kalk	26,5;
Erdiger Materie, nicht löslich in verdünnter Salpetersäure . .	60,7;
	100.

100 Theile der Erde aus der Höhle zu Ouva gaben bei der Zerlegung:

3,3	salpetersaures Kali mit Spuren von Kochsalz und schwefelsaurem Kalk;
3,5	salpetersauren Kalk;
15,3	Wasser;
25,7	sehr schwer lösliche thierische Materie;
1,0	leicht lösliche thierische Materie;
51,2	kohlensauren Kalk und erdige Materie.
100.	

„100 Theile der salpeterhaltigen Erde zu Bengalen, in dem Bezirke von Tirhoot, waren zusammengesetzt aus

6,3 salpetersaurem Kali;
3,7 salpetersaurem Kalk;
0,6 schwefelsaurem Kalk;
0,2 Kochsalz;
35,0 kohlensaurem Kalke mit einer Spur von Magnesia;
40,0 einer erdigen Materie, unlöslich in Wasser und Salpetersäure;
12,0 Wasser mit einer Spur von vegetabilischer Materie.

100.

„Ich traf nie salpetersauren Kalk aufser Verbindung mit Salpeter. Schwefelsaure Magnesia fand ich blos zu Memoora. In derselben Höhle, aber nirgends sonst, bemerkte ich kleine Quantitäten Alaun. Ich vermuthe, dafs die Säure dieser beiden Salze von der Zersetzung der Schwefelkiese und die Magnesia des schwefelsauren Salzes vom Talke herrührt. Dieses schwefelsaure Salz bildet sich zugleich mit dem Salpeter und krystallisirt mit ihm. Es wird sorgfältig von den Arbeitern, welche den Salpeter bereiten, ausgelesen und als unnütz weggeworfen. Man könnte in dieser Höhle zu Memoora eine grofse Menge davon sammeln, das so rein ist als das beste Epsomer Salz.... Ich fand das Kochsalz in festem Zustande nur ein einziges Mal auf der Insel Ceylon in der Höhle zu Maturatta, wo es, gemischt mit Kieselerde und kohlensaurer Magnesia, eine weifse Rin-

de bildet, auf der Fläche einer aus Dolomit, Feldspath und Glimmer zusammengesetzten Gebirgsart. Von der Entstehung dieses Salzes in einer solchen Localität wüfste ich keinen wahrscheinlichen Grund anzugeben."

II.

Ueber Salpetererzeugung;

gelesen in der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Paris den 29. Nov. 1823;

von

Julia Fontenelle

Professor der medicinischen Chemie.

(Auszug aus dem Journal der Pharmacie, Januar 1824. S. 14.)

Der Verfasser erinnert zuerst, dafs die Salpetergewinnung im südlichen Frankreich auf eine höchst unwissenschaftliche Weise blos dem alten Herkommen gemäfs betrieben werde, und die Arbeiter, unzugänglich jeder bessern Belehrung, sich bei ihrer rohen Abrichtung zu diesem Geschäfte als Verwahrer grosser Geheimnisse betrachten. Eben darum habe er sich entschlossen die Natur der Salpetererden und derjenigen Substanzen zu studiren, welche wesentlieh sind zur Salpetererzeugung. „Dem zu Folge nahm ich, sagt d. V., 17 hölzerne Kübel von 10 Zoll Tiefe und brachte sie unter einen grofsen Wagenschuppen. Ich brachte hinein

No.	1.	20 Kil.	ungewaschnen kalkhaltigen Sand.
—	2.	—	Granitpulver aus den östlichen Pyrenäen, ungewaschen.
—	3.	—	gewaschenen kalkhaltigen Sand.
—	4.	—	— — —

No. 5. 20 Kil. gewaschenes Granitpulver.
— 6. — — —
— 7. — thonhaltige Erde.
— 8. — Ackererde.
— 9. — dieselbe Erde mit $\frac{1}{5}$ gutem Mörtel-pulver (platras.)
— 10. — dieselbe Erde mit $\frac{1}{10}$ Schaafmist.
— 11. — — — $\frac{1}{10}$ Pferdemist.
— 12. — — — $\frac{1}{10}$ Kuhmist.
— 13. — — — $\frac{1}{10}$ animalischer Düngererde.
— 14. — — — $\frac{1}{10}$ vegetabilischer Düngererde.
— 15. — — — $\frac{1}{10}$ Weidenerde*)
— 16. — — — $\frac{1}{10}$ vegetabilisch-animalischer Düngererde mit $\frac{1}{5}$ gutem Mörtel (plâtras.)
— 17. — dieselbe Erde mit $\frac{1}{10}$ Ochsenblut, durch 2 Theile Wasser verdünnt.

Diese Erden und diese Gemenge blieben in den Kübeln 3 Jahre stehen. Während dieser Zeit trug ich Sorge sie alle 3 Monate umzurühren und mit $\frac{1}{14}$ destillirtem Wasser zu begiefsen mit Ausnahme von No. 4 und 5 zu welchen ich Quellwasser anwandte. Am Ende dieser 3 Jahre laugte ich sorgfältig alle diese Erden aus und stellte mit den Producten eine che-

*) Man giebt den Namen Weidenerde der vegetabilisch-animalischen Düngererde, die man in den Stämmen alter Weiden findet. Ihre Merkmale sind, dafs sie schwarz aussieht, leicht und bisweilen leuchtend ist, sie ist mit den Säften und Skeletten von Insecten gemischt, welche in diese Stämme fliehen und darin sterben

Fontenelle.

mische Analyse an. Die Resultate dieser Arbeit zeigten mir

1) dafs der Sand und Granit, gewaschen und mit destillirtem Wasser befeuchtet, keine Spur von salpetersauren Salzen enthielten.

2) Der nicht gewaschene Sand und Granit mit destillirtem Wasser befeuchtet, zeigten Spuren von salpetersauren Salzen.

3) Der gewaschene Sand und Granit mit Quellwasser befeuchtet gaben $\frac{2}{500}$ salpetersaure Salze.

Die thonhaltige Erde gab $\frac{8}{500}$ salpetersaure Salze.
— Ackererde $\frac{15}{500}$.
— Erde mit $\frac{1}{5}$ Mörtel, $\frac{15}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ Schaafmist, $\frac{28}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ Pferdemist, $\frac{24}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ Kuhmist, $\frac{22}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ animalischer Düngererde, $\frac{30}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ vegetabilischer Düngererde, $\frac{20}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ Weidenerde, $\frac{25}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ vegetabilisch animalischer Düngererde und $\frac{1}{5}$ guten Mörtels, $\frac{30}{500}$.
— — — $\frac{1}{10}$ Blut, $\frac{24}{500}$.

Aus diesen verschiedenen Versuchen glaube ich schliefsen zu können:

1) Dafs die Luft und das Wasser blos zur Salpetererzeugung mitwirken, und dafs diese beiden zusammen nichts bewirken können ohne Zutritt vegatabilischer und animalischer Substanzen, deren Zersetzung die wesentliche Grundlage darbietet.

2) Dafs wenn der kalkartige Sand und der Granit durch Quellwasser befeuchtet einige Spuren

davon geben, diese Wirkung den Salzen beigelegt werden muſs, welche sich immer in dem Wasser finden, so wie den vegetabilischen oder animalischen Substanzen, welche es immer zu enthalten scheint, wie solches seine Fäulniſs in groſsen Fässern bezeugt wo man es lange aufbewahrt.

3) Daſs die kieselhaltigen Erden ungeeignet zur Salpetererzeugung sind und daſs die kalkhaltigen den Vorzug haben vor den thonhaltigen.

4) Daſs die vegetabilischen und animalischen Ueberreste unerläſslich sind zur Salpetererzeugung, und daſs das Gemenge der Erden mit verwesenden Vegatabilien geringere Ausbeute giebt, als mit verwesenden Animalien.

5) Daſs der Mist Wolle tragender Thiere den Vorzug hat vor dem der Pferde, und dieser vor dem der Kühe.

6) Daſs die besten Mittel die Salpetererzeugung zu beschleunigen und die reichsten Producte zu erhalten diese sind, die reinen Erden mit zersetzten vegatabilisch-animalischen Substanzen und gutem Mörtel in Verhältnissen zu mischen, welche nur durch eine Reihe von Versuchen können bestimmt werden. Es giebt eine Menge von vegetabilischen Substanzen welche sehr die Salpetererzeugung befördern; und dazu gehören die Getreidearten. Im südlichen Frankreich bringen oft die Kaufleute ihr Getreide in niedrige und feuchte Magazine. Wenn es dort 5 bis 6 Monate liegt, so trifft es sich, daſs über vierzehn Tage nachdem man es weggenommen hat, der ganze Boden sich mit einem weiſsen salzigen Beschlage überzieht, der $\frac{80}{100}$ salpetersaure Salze enthält

und darunter $\frac{12}{100}$ salpetersaures Kali. Ein Monat nachher erzeugt sich dort derselbe salzige Beschlag an den innern Wänden der Mauern. Ich habe dieselbe Beobachtung in Spanien gemacht bei den Gruben wo man das Getreide in einigen Gegenden aufbewahrt. *)

Fontenelle bestreitet nun noch die Meinung des Hrn. *Longchamps*, welcher in einer früher in der Akademie gelesenen Abhandlung darzuthun suchte, daſs die Salpetererzeugung auf Kosten der Luft geschehe, wodurch dieselbe bewirkt werden könne selbst ohne Hülfe der Zersetzung organischer Stoffe, die in andern Fällen blos eine untergeordnete Rolle spielen. *Fontenelle* meint, es entscheide dagegen schon die von *Thenard* in seinem *Traite de Chimie* angeführte Erfahrung, daſs der Mörtel in den obern Theilen der Häuser keinen Salpeter enthält, während er in den untern Theilen, nahe am Boden, allein eine angemessene Ausbeute giebt und bisweilen $\frac{5}{100}$ salpetersaure Salze enthält. Man erkennt hier, sagt d. V., deutlich den Einfluſs vegatabilischer und animalischer Stoffe auf dieses Erzeugniſs der Natur.

---

*) Wenn die Getreidearten, vorzüglich in niedrigen und feuchten Orten aufbewahrt, eine reichliche Salpetererzeugung bewirken, rührt dieſs nicht daher, daſs die Getreide-Körner *Azot* enthalten und in eine anfangende Zersetzung übergehn in diesen Haufen, worin sie sich erwärmen u. s. w.?

Sonach würden also die vegatabilischen Materien blos insoferne zur Erzeugung des Salpeters beitragen, als sie *Azot* enthalten und so die Stelle thierischer Materie vertreten können.

Note des Herausgebers des Journals der Pharmacie.

Nachschreiben des Herausgebers.

Dafs die atmosphärische Luft allein im Stande sey eine Erzeugung des Salpeters zu bewirken, beweiset schon der bekannte Versuch mit einem Gemische von Oxygen und Stickgas, wodurch man eine Reihe elektrischer Funken schlagen läfst. Gewifs hängt es auch von elektrischen Einflüssen ab, dafs die Salpetererzeugung immer während des Sommers, d. h. in der Periode zahlreicher Gewitter, gröfser ist, als im Winter, und man kann aus diesem Gesichtspunkt es verstehen, warum Gewitterregen so sehr befruchtend sind, im Sinne nämlich der zuerst, so viel ich weifs, von *Döbereiner* ausgesprochenen richtigen Ansicht, dafs die Befruchtung des Bodens, durch das Düngen der Felder, auf Anlage grofser Salpeterpflanzungen hinauslaufe und die sich dadurch erzeugenden Salze als Reitzmittel auf die Pflanzen wirken. Dafs aber verwesende animalische oder vegetabilische Stoffe zur Salpetererzeugung absolut nothwendig seyen, folgt aus der von *Fontenelle* zuletzt angeführten Thatsache nicht, indem man allerdings auch in höheren Theilen derjenigen Häuser, welche sehr feucht sind (mit hygroscopischen Steinen gebaut) Salpeter an den Wänden wachsen sieht, demnach wohl die Feuchtigkeit in den untern Theilen des Hauses vorzüglich (vielleicht durch Festhaltung der salpetersauren Luft) zur Erzeugung salpetersaurer Salze mitwirkt. Indefs wird niemand leugnen, dafs die Anwesenheit vegetabilisch-animalischer Stoffe, insoferne sie Azot enthalten, nothwendig da günstig seyn müsse, wo es auf Bildung eines Stickstoffoxyds ankommt. Wenn übrigens Basen wie

Kalkerde förderlich wirken zur Salpetererzeugung, so kommt dabei auch wieder in Betrachtung was in der vorhergehenden Abhandlung von *Zeise* S. 183. über prädisponirende Affinitätsäufserung auf eine gewifs sehr naturgemäfse Weise ausgesprochen wurde. Eine neue und höchst merkwürdige Art prädisponirender Verwandtschaft stellt sich in der schönen Entdeckung *Döbereiners* dar, dafs durch Platinastaub die Verbindung des Hydrogens mit Oxygen zu Wasser befördert wird. Kann nicht auf ähnliche Weise durch feuchten kohlensauren Kalk, dem Flufsspath eingemengt ist, die Anziehung des Oxygens zum Stickstoff erhöht und dadurch die Bildung der Salpetersäure auch unmittelbar aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft (wenn keine andern stickstoffhaltigen Stoffe vorhanden sind) befördert werden?

Da bei jeder Wassermühle, Windmühle, oder Dampfmaschine, gewifs so viel Kraft überflüssig ist, um dadurch eine Elektrisirmaschiner in continuirlicher Bewegung zu erhalten, so wäre es wohl der Mühe werth einmal zu untersuchen, wie viel bei anhaltendem Elektrisiren einer Masse eingeschlossener Luft, welche durch eine Menge (etwa an einer sogenannten Blitztafel) überspringender Funken elektrisirt wird (während, wie bei dem bekannten Versuche von *Cavendish*, Kalilauge vorgeschlagen ist) Salpeter zu gewinnen seyn möchte? Man könnte statt der Kalilauge auch ein feuchtes Gemenge von Kalk und Feldspath anwenden, nach Andeutung der von *J. Davy* gemachten Beobachtungen. Auch könnte man vielleicht durch Compression der atmosphäri-

schen Luft den Procefs beschleunigen. Dafs, wovon vorhin S. 226. die Rede war, comprimirte atmosphärische Luft sich in Wasser verwandele, wäre im Sinn einer bekannten Theorie über die zusammengesetzte Natur des Azots nicht absolut unmöglich, ist aber nicht wahrscheinlich, weil sicherlich jener interessante Versuch *Perkins* nun wohl längst durch öftere Wiederholung verificirt werden wäre. Uebrigens werden die Leser in der Verbindung, in welcher vorhin *Faraday's* Abhandlung über Liquefaction der Gasarten mitgetheilt wurde, es nicht unbeachtet gelassen haben, dafs bei allen diesen gewaltigen Zusammenpressungen der atmosphärischen Luft und anderer Gasarten nie von einer Lichterscheinung die Sprache war. Indefs sobald eine auch minder große Zusammenpressung nur mit Heftigkeit vorgenommen wird, treten diese Lichterscheinungen sogleich ein und es ist (dem gemäfs was darüber B. 9. S. 219. gesprochen wurde) nicht unwahrscheinlich, dafs diese Lichterscheinungen elektrischer Natur sind. Eben daher könnte man auch erwarten, dafs bei heftiger Zusammenpressung der atmosphärischen Luft sich Salpetersäure bilden und man also Salpeter gewinnen werde wenn man an einer Mühle eine auf mehr als eine Weise auszudenkende Vorrichtung anbringen wollte, um in einem mit den nöthigen Ventilen versehenen Kolben die Luft durch immer wiederholte Stöfse mit Heftigkeit zusammen zu pressen. Da jene Lichterscheinungen durch Spitzen begünstiget werden (wovon B. 10. S. 18. die Sprache war), so wäre es zweckmäfsig unten in jenem Kolben ein Gemenge von Stückchen feuchten Kalks und Feldspaths

anzubringen, wodurch zugleich die frei werdende Salpetersäure gebunden würde. — Solche Versuche über Salpetererzeugung möchten wohl eher zum Ziele führen, als die von Fontenelle angestellten.

Und damit man sehe, daſs die Versuche über Salpetersäureerzeugung aus bloſser atmosphärischer Luft noch auf eine viel einfachere, als auf die bisher besprochene Weise sich anstellen lassen: so will ich hier nur noch aufmerksam machen, daſs jeder Blitzableiter leicht so angelegt werden kann, um als atmosphärischer Elektrometer benützt werden zu können. Leitet man nun die beiden Kugeln des atmosphärischen Elektrometers in einen Glascylinder (von der Gestaltung wie man sich ihrer bei Elektrisirmaschinen bedient) so kann derselbe, in schickliche Verbindung mit einem Gasapparat gebracht, leicht mit jeder Luftart, die man elektrisiren will, beliebig angefüllt werden; und wenn man also atmosphärische Luft elektrisirt und in die Glaskugel, oder den Glascylinder, zuvor etwas Kalilauge gebracht hat, so ist nicht zu zweifeln, daſs man auf diese Weise in einem gewitterreichen Sommer den reinsten Salpeter gewinnen werde. Der Versuch von Cavendish würde in der Art blos mit atmosphärischer Elektricität wiederholt, demnach fast ohne alle Kosten; und aus den schon bekannten Thatsachen werden sich wahrscheinlich Mittel ableiten lassen die Ausbeute ergiebiger zu machen. (Vergl. B. 18. S. 378. der ältern Reihe dieses Jour.)

Medicinische Chemie.

I.

Abhandlung über mehrere Gegenstände der organischen Chemie und über das Blut insbesondere;

von

Chevreul.

Vorgelesen in der Pariser Akademie der Wissenschaften. *)

In dem ersten Theile seiner Arbeit handelt Chevreul eine sehr schwierige chemische Frage ab. Es handelt sich nämlich darum zu entscheiden, ob thierisch organische Substanzen sich durch Fäulniſs, Einwirkung der Salpetersäure u. s. w. in fette Materien verwandeln; oder ob die fette Materie, welche man auf diese Weise auszieht, schon in den thierisch organischen Substanzen vorhanden war, wie solches Berthollet bereits im Jahr 1780. behauptet hat.

Beim ersten Blicke scheint es, daſs, um diese Aufgabe zu lösen, es genug sei, die thierischen Stoffe mit Alkohol oder Aether zu behandeln, und zu sehen, ob diese Mittel so viel fette Materie aufnehmen, als dem Gewichte der fetten Materie ent-

*) Aus *de Férussac's Bulletin des Sciences medicales*, Jun. 1824. S. 209. übers. von *Schumann*. Vergl. auch *Bulletin de la Soc. philom.* März 1824.

spricht, die sich bildet, wenn man thierische Stoffe entweder in feuchter Erde oder im Wasser liegen läſst, oder wenn man sie mit Salpetersäure behandelt. Aber dergleichen Versuche würden die Aufgabe nicht lösen; denn Berzelius behauptet, daſs Alkohol, Aether und Salpetersäure die Erzeugung der Fettmaterie bedingen können, wenn man sie mit thierischen Stoffen in Berührung bringt, und zu dieser Ansicht haben sich neuerdings auch Gmelin und Braconnot bekannt.

Chevreul hat, um keinen Einwurf unbeantwortet zu lassen, durch eine Reihe von Versuchen bestimmt: 1) das Verhältniſs der durch mehrere Verfahrungsarten aus thierischen Stoffen erhaltenen fetten Materie, 2) die Natur der auf diese Weise erhaltenen fetten Stoffe. Er behandelte getrocknete Elephantensehnen mit Alkohol und erhielt eine fette Materie, die bei 30°, 5 schmilzt und dieselbe Zusammensetzung hat, wie das thierische Fett. Sehnen mit schwacher Salpetersäure, oder mit Hydrochlorsäure, behandelt geben genau eine gleiche Menge Fett. Also erhält man bei der Anwendung dreier unter sich so verschiedener Auflösungsmittel, als Alkohol, Salpetersäure und Hydrochlorsäure sind, aus einem thierischen Stoffe eine gleiche fette Materie und in gleichem Verhältnisse.

Wenn man 100 Theile derselben Sehnen ein Jahr lang im Wasser liegen läſst, so erhält man kaum 2 bis 3 Theile eines Fettwachses, das seiner Natur und seiner Menge nach dem Verhältniſse des Fettes entspricht, welches man mit Alkohol ausziehen kann. Endlich hat Herr Chevreul bemerkt,

dafs, wenn man Sehnen mit Wasser behandelt, worin Pottasche aufgelöst ist, der organische Stoff ganz aufgelöset wurde, und die sich selbst überlassene Flüssigkeit Kali mit Margarin im Ueberschusse verbunden absetzt, welches wieder gemäfs ist dem vorigen Resultate.

Der Faserstoff des Arterien-Blutes, mit Alkohol und Aether behandelt, giebt ein Verhältnifs von Fettmaterie, das schwer genau zu bestimmen ist, weil sie mit dem Wasser eine Art Emulsion bildet; was bei denjenigen Fetten nicht der Fall ist, welche aus mit Wasser unmischbaren Stoffen erhalten werden.

Diese aus dem Faserstoff von Chevreul erhaltene Materie ist einer besondern Betrachtung werth, denn sie unterscheidet sich in vielen Beziehungen von andern Fettarten. Nimmt man alle ihre physischen und chemischen Eigenschaften zusammen, so gelangt man zu dem merkwürdigen Resultate, dafs diese Materie identisch mit der Fettmaterie des Gehirns und der Nerven sey.

Chevreul schliefst mit Recht aus diesen verschiedenen Versuchen, dafs die fetten Materien, welche man aus organisch thierischen Stoffen erhält, wenn man diese der Einwirkung des Alkohols, des Aethers, der Salpeter- und der Hydrochlorsäure unterwirft, wesentliche Bestandtheile der organischen Systeme und keine Producte der Einwirkung genannter Auflösungsmittel auf die unmittelbaren thierischen Grundstoffe seyen, wie es Berzelius behauptet.

Nachdem Chevreul in dem 2ten Theile seiner Abhandlung einige allgemeine Bemerkungen über die

Natur des Blutes, sowohl im gesunden als im krankhaften Zustande, mitgetheilt, berichtet er eine merkwürdige Thatsache, welche auf eine unerwartete Art, die unter dem Namen „Verhärtung des Zellgewebes" oder Icterus *) (Gelbsucht) bekannte Krankheit der neugebornen Kinder erklärt, eine Krankheit, die fast immer tödlich ist.

Wenn man in die Haut eines an dieser Verhärtung des Zellgewebes gestorbenen Kindes einen Einschnitt macht: so fliefst eine gelbe, aus Eiweifsstoff, einem rothorangegelben und einem grünen Farbestoffe gebildete Flüssigkeit aus. Diese Farbestoffe finden sich auch in der Galle derselben Kinder. Das Blut der so erkrankten Kinder giebt wie gewöhnlich einen aus Faserstoff und rothfärbender Materie gebildeten Blutkuchen; aber das Serum unterscheidet sich sehr von demjenigen des gesunden Blutes. Diese Flüssigkeit hat genau dieselbe Farbe, wie diejenige, welche bei einem Einschnitt in die Haut ausfliefst, und gleicht ihr auch in der chemischen Zusammensetzung. Chevreul hat in den beiden Flüssigkeiten eine Eigenschaft bemerkt, welche den chemischen Grund der Verhärtung des Zellgewebes bei den Kindern anzuzeigen scheint. Wenn man nämlich dieselben in einem Gefäfse sich selbst überläfst, gerinnen sie zu einer Gallerte, welche zum Theil aus einer häutigen Materie besteht; die färbenden Stoffe

*) Es kann Gelbsucht ohne Verhärtung des Zellgewebes vorhanden seyn und ist gewöhnlich so in unsern Gegenden vorhanden, wo jene Verhärtung des Zellgewebes sehr selten vorkommt. d. H.

befinden sich fast gänzlich in dem andern flüssig bleibenden Theile.

Nach diesen Untersuchungen scheint es, dafs jene Krankheit der Kinder vorzüglich in der Disposition des Blutserums bestehe, sobald es in andere Gefäfse übergeht zu gerinnen; aber um dieses Resultat noch mehr zu bewahrheiten, wäre es zu wünschen, dafs Chevreul vergleichende Versuche mit dem Blute eines gesunden Kindes anstellte *), eine Untersuchung die noch nicht mit allen den dabei zu nehmenden Rücksichten vorgenommen wurde.

II.

Ueber die narkotischen Pflanzenstoffe;

vom

Hofrathe Dr. R. Brandes.

(Aus einem Schreiben vom 28. Dec. 1824. an d. H.)

Bereits im Jahre 1819. habe ich im Repertorium der Pharmacie B. VII. und in einigen andern Journalen meine Entdeckungen über die narkotischen Pflanzenstoffe bekannt gemacht. Obgleich meine sehr angegriffene Gesundheit und andere Arbeiten mich nicht zu einer ununterbrochenen Fortsetzung meiner

*) Die Leser dieser Zeitschrift können wir auch auf die ausführliche und belehrende Abhandlung des H. Dr. *Meifsner über das Blut der Gelbsüchtigen* im 2ten Bande S. 145—155. verweisen. Man wird sich, da hierbei nicht dieselben Resultate erhalten wurden, wie sie *Chevreul* anführt, eben dadurch auch auf chemischem Wege überzeugen, dafs *Gelbsucht* (*Icterus*) und *Verhärtung des Zellgewebes* ganz verschiedene Krankheiten und keinesweges zu verwechseln sind, wie solches hier von H. *Chevreul* geschehen. d. H.

Versuche kommen liefsen, so verlor ich meinen Gegenstand doch nicht aus den Augen, und war 1820 und 1821 insbesondere in Verfolg von den bei meiner Untersuchung des Bilsensamens und bei Versuchen über die Angustura-Rinde und Cascarelle erhaltenen Resultaten, zu mehreren neuen nicht unwichtigen Erfahrungen über diesen Gegenstand gelangt, welche ich 1823 und 1824 zur Berichtigung meiner schon bekannt gemachten, und zur Erweiterung meiner Versuche benutzte, die über alle narkotischen Pflanzen ausgedehnt wurden, aus denen sämmtlich ich den narkotischen Stoff in großer Reinheit dargestellt habe; so aus Belladonna, Fingerhut, Bilsen, Giftlattich, Giftwütterich, Schierling u. a. m. Ich wollte das Ganze erst in einer möglichst vollständigen zusammenhängenden Abhandlung bekannt machen, oder in einem eigenen Werke, als vor mehreren Wochen eine Nervenkranheit aus allen meinen Arbeiten mich herauswarf und bis jetzt noch immer krank darnieder hält, so dafs ich vielleicht in geraumer Zeit nicht an die Ausarbeitung meiner Papiere über diesen Gegenstand und an die Fortsetzung noch mancher Ergänzungsversuche werde denken können. Da nun mehrere Chemiker mit den narkotischen Pflanzen sich jetzt zu beschäftigen scheinen, so halte ich es für nöthig, auch in Bezug auf meine S. 115. B. XII. dieser Zeitschrift mitgetheilte Notiz, ein längeres Stillschweigen über meine Arbeiten zu brechen, und so wie es meine Kräfte erlauben, dieselben nach und nach mitzutheilen.

Vorläufig bemerke ich daher nur blos, dafs die narkotischen Stoffe in den genannten Pflanzen selten

krystallisiren, meistens hygroskopisch sich zeigen, im Wasser, Alkohol und Aether sich meistens leicht lösen (vergl. den bereits in der ersten Lieferung meines chem. Wörterbuches in dem Anfange dieses Sommers bearbeiteten Artikel „Alkaloide") und den Geruch der Pflanzen in reinem Zustande besonders bei Cicuta, Conium, Belladonna, Hyoscyamus und Lactuca in einem solchen Grade entwickeln, daſs wenn die aetherische Auflösung dieser Stoffe zum Verdünsten hingestellt wird, der Geruch schwachen Personen fast durchaus unerträglich ist, so daſs ich auch selbst bei Versuchen mit Giftsturmhut mehrmals habe meinen Experimentirsaal im vorigen Sommer verlassen müssen. Ganz erstaunt widerlich ist dieser Geruch beim Coniin. Der Geruch der frischen Pflanzen ist nichts gegen den dieser Stoffe. Nicht minder bemerkenswerth ist es, daſs dieser Geruch sich fast gänzlich verliert, wenn die narkotischen Stoffe mit Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, verbunden werden. Lange Einwirkung des Dunstes von Coniin und auch die geringste Gabe, welche davon genommen wird, bringen sehr starke und mehrere Tage andauernde Dilatationen der Pupille hervor. Nur in sehr geringer Menge finden sich die genannten Stoffe in den narkotischen Pflanzen. Ich habe aber endlich Methoden aufgefunden, wodurch die schwierige Darstellung der Arbeit, da man hier mit kleinen Mengen nicht arbeiten darf, nicht nur abgekürzt, sondern auch kostenloser gemacht wird; worüber nächstens mehr. Was Herr Runge übrigens kürzlich in den Annales de Chimie als Belladonnabase anführte, ist noch ein sehr

complicirtes Gemisch, wie sich das ergeben wird, wenn ich erst so weit wieder hergestellt bin, dafs ich meine Versuche gehörig ausarbeiten kann; selbst an der völligen Reinheit des Digitalins zweifle ich noch, so wie es Herr le Royer dargestellt hat, obgleich die Angaben beider mit meinen neuen aber früheren Erfahrungen und Versuchen ziemlich übereinstimmen, wie sich dieses demnächst aus meinen Abhandlungen ergeben wird.

Vermischte Nachrichten.

1.

Das Neueste über das Hydrogen-Hyperoxyd.

Die Darstellung eines Hydrogen-Hyperoxyds von Thenard wurde schon B. 24. S. 282. der ältern Reihe dieses Journals, wo von diesem merkwürdigen Producte ausführlicher die Rede war, als eine der wichtigsten neueren chemischen Entdeckungen dargestellt, die, weil sie durchgreifende Ansichten darbietet, für die Wissenschaft höheren Werth hat, als hundert Einzelnheiten über neu entdeckte Säuren, Alkalien u, s. w. Indem die Berührung edler Metalle (ohne dafs diese dabei eine Veränderung erleiden) dieses oxydirte Wasser zersetzt und das Oxygen mit Heftigkeit unter Wärme mitunter auch Lichterscheinungen ausgestofsen wird: so sehen wir hier diejenigen Körper, welche am negativen (oder dem reducirenden) Pole der Voltaischen Säule sich vorzüglich wirksam zeigen, auch aufser dieser Voltaischen oder Galvanischen Kette eine ähnliche Wirksamkeit ausüben. Und indem nun auf der andern Seite gleichfalls die in der Kette sich

elektronegativ zeigenden Metalle, namentlich Platina, (auch ohne dabei eine Veränderung zu erleiden) bei Döbereiners merkwürdigen Versuchen die Wasserbildung befördern: so bieten sich noch andere interessante Combinationen dar, und ein gänzlich neues Feld chemischer und elektrischer Wirksamkeit scheint sich durch diese beiden verwandten Entdeckungen zu eröffnen.

Die große Umständlichkeit aber, welche mit der Darstellung jenes oxydirten Wassers verknüpft ist, mag wohl die Ursache seyn, daſs bisher so wenige Chemiker jene so belehrenden Versuche Thenard's wiederholten. Und selbst als sich zeigte, daſs dieses Hydrogen-Hyperoxyd eine vortreffliche technische Anwendung erlaubt, indem es zur Wiederherstellung der Gemälde, auf denen das Bleiweiſs durch Einwirkung schwefelwasserstoffhaltiger Luft dunkel geworden, vortrefflich dient, weil es, in verdünnter Auflösung angewandt, das Schwefelblei augenblicklich in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt und die weiſse Farbe wieder herstellt, ohne dem Firniſs zu schaden; selbst dieser so höchst erwünschte Umstand konnte bis jetzt noch nicht die Veranlassung werden, um noch andere Darstellungsarten des oxydirten Wassers zu versuchen *) und dasselbe ins Leben einzuführen, wo es wohl noch manche nützliche Anwendung, vielleicht auch in medicinischer Hinsicht, zulassen möchte.

Um so angenehmer ist es, einige belehrende Versuche mittheilen zu können, welche neuerdings

*) Oxygen scheint freilich blos im Entbindungsmomente sich mit Wasser zu vereinen. Wenigstens kann man *Thenard's* Versuch so auffassen. Indeſs da hiebei die Säuren prädisponirend zu wirken scheinen und vorzüglich Phosphorsäure und Fluſssäure eine das Oxygen im oxydirten Wasser fest haltende Kraft äuſsern: so könnte man in einer Zeitperiode, wo so viele Versuche mit Gascompression angestellt werden, wohl auch zu erfahren wünschen, was sich durch Compression des Oxygens über Wasser ausrichten lasse, unter Mithülfe nämlich jener Säuren u. s. w. d. H.

in elektromagnetischer Hinsicht mit diesem oxydirten Wasser von Becquerel angestellt wurden. Derselbe las nämlich am 18. Octob. 1824. in der Pariser Academie eine Abhandlung „über die elektrodynamischen Wirkungen, welche durch die Zersetzung des oxydirten Wassers im Contacte mit verschiedenen Körpern entstehen, und über einige andere elektro-chemische Phänomene." *) Wir heben hier blos die Versuche mit dem oxydirten Wasser hervor.

1) Von den Metallen, welche das oxydirte Wasser zersetzen, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. — Becquerel experimentirte mit diesen Metallen auf verschiedene Weise. Am deutlichsten zeigen sich die elektrischen Wirkungen, wenn man metallische Schwämme bildet von der Art, wie man sie aus Platinasalmiak erhält, den man im Schmelztiegel rothglühend macht.

Becquerel befestigte einen Platinaschwamm an dem einen Ende des Drahtes eines sehr empfindlichen Galvanometers, während am andern Ende eine Platinaschale sich befand; in diese goſs er Wasser, welches 7 bis 8 mal sein Volumen Oxygen enthielt, und tauchte darein den Platinaschwamm. In demselben Augenblicke zeigte sich um ihn ein Aufbrausen, welches von Entbindung des Oxygens herrührte, und man bemerkte dann einen elektrischen Strom, der vom oxydirten Wasser zum Schwamme ging, als wenn darauf chemische Wirkung Statt fände. **)

---

*) S. *Férussac's Bulletin de scienc. Mathem. Phys. et Chim.* Decemb. 1824. S. 343.

**) Hier ist ein recht entscheidender Fall, wo die elektrische Wirksamkeit in der Kette vom Fluidum ausgeht, dem die *Voltaische* Theorie nur die Rolle eines Leiters zugesteht. Denn das Metall wird dabei in seiner Natur gar nicht verändert, wie dieses bei den secundären Ket-

Der Verfasser zeigt, dafs dieser Strom ganz allein von der Zersetzung des oxydirten Wassers und nicht von einem Temperaturunterschied herrührt, weil in diesem letzten Falle eine entgegengesetzte elektrische Strömung erfolgen würde.

Sehr fein vertheiltes Gold, aus Fällung der Goldauflösung mit schwefelsaurem Eisen erhalten, und Silber, aus der salpetersauren Auflösung mit Kupfer niedergeschlagen, gaben ganz ähnliche Resultate wie Platina.

Man bereitet die Gold- und Silberschwämme indem man auf Platten von demselben Metall Theile von sehr fein vertheiltem Gold und Silber legt, und sie stark genug erhitzt, um sich an die Platten anhängen zu können, ohne zu schmelzen.

2) Metalle, welche das Hydrogen-Hyperoxyd zersetzen, indem sie einen Theil seines Oxygens aufnehmen und den andern entbinden. — Die Die elektrischen Erscheinungen, welche sich zeigen, wenn man das Hydrogen-Hyperoxyd mit einem oxydirbaren Metalle in Berührung bringt, rühren von zwei Ursachen her: von der Zersetzung des Hyperoxydes und von der Oxydation des Metalles. Der elektrische Strom, den man erhält, ist also die Summe oder die Differenz dieser beiden einzelnen Ströme, je nachdem sie in derselben Rich-

ten, wo gleichfalls ein Metall aber zwei Flüssigkeiten angewandt werden, und eben so bei den Ketten der Fall ist, welche aus einem Metalle und einer Flüssigkeit auf mehr als eine Weise sich construiren lassen. Wir haben hier den ersten Fall, wo *blos die Flüssigkeit*, schlechterdings aber sonst kein Glied in der chemischen Kette, eine Veränderung erleidet. Es wird sich nun leicht auch entscheiden lassen, ob glühender Wasserdunst (oder die Hydrogenflamme) ein so absoluter Nichtleiter ist, dafs unter keiner Bedingung, wenn man den einen Draht des empfindlichsten Galvanometers mit einem Platinaröhrchen, woraus Hydrogen strömt, und den andern mit dem dagegen gehaltenen Platinaschwamm verbindet, dadurch ein elektrischer Strom erregt werden kann, wie man nun der Analogie gemäfs erwarten sollte? d. H.

tung oder in zwei verschiedenen Richtungen gehen; aber da die elektro-dynamischen Wirkungen in Rücksicht auf die Oxydation oft abweichen, ohne dafs man genau die Ursache davon einsieht, so ist es schwer zu bestimmen, was in diesem Falle vorzüglich wirkt.

3) Wirkung der Oxyde auf das oxydirte Wasser. — Um die elektrischen Phänomene zu beobachten, welche durch die Wirkung des Silberoxydes auf das oxydirte Wasser hervorgebracht werden, nimmt man einen Streifen Filtrirpapier, den man hinlänglich mit Wasser befeuchtet hat, damit das darauf gebrachte Oxyd an dessen Oberfläche hängen bleibe; man legt es nun an ein Blättchen Platina, welches mit dem einen Ende eines Galvanometer-Drahtes in Verbindung steht, vermeidet es aber sorgfältig, dafs auf dem Theil des Papiers, der mit Platina in Contact ist, Silberoxyd sich befinde. Hierauf taucht man das Papier in einen kleinen mit oxydirtem Wasser gefüllten Platinalöffel. Sogleich entsteht ein elektrischer Strom, welcher von dem Oxyd zum oxydirten Wasser geht. Dieser Strom hat also die entgegengesetzte Richtung von dem, den man bei dem Contacte des oxydirten Wassers mit einem Metall erhält. — Kali verhält sich wie Silberoxyd.

2.

Bericht über eine Prüfung geschmolzener Holzkohle

von

Lardner Vanuxem. *)

Das geprüfte Stück wurde dem Dr. Cooper vom

*) Aus dem *Journal of the Philadelphia Acad. of natur. Sciences* mitgetheilt im *Philos. Magaz. and Journ.* Dec. 1824. S. 467. Uebersetzt von *C. Schellbach.* — Der Leser sieht, dafs diese Analyse hier mitgetheilt wird, zur Beurthei-

Professor Macneven aus Neu - York gesendet, welcher es durch Hare's galvanischen Apparat (Deflagrator genannt) erhielt.

Dr. Cooper hatte die Güte, mir ein Geschenk mit der geschmolzenen Kohle zu machen, da er wuſste, daſs ich sehr begierig war, Versuche damit anzustellen, indem ich sehr an der Schmelzung des kohlenstoffhaltigen Theiles der Kohle zweifelte und im Gegentheil glaubte, daſs es nichts anderes seyen als metallische, erdige, salzige oder alkalische Stoffe, welche wahrscheinlich die Kohle in den schwarzen Kügelchen einhüllen, oder wenn Eisen gegenwärtig war, in Verbindung mit diesem Metall ein dem Stahl ähnliches Product darstellten.

Meine Meinung, daſs die fragliche geschmolzene Kohle von der Unreinheit der Kohle herrühre, kam vorzüglich daher, daſs die Quellen des von dieser Seite möglichen Irrthums nicht entfernt worden wären. Und daſs diese nicht unbeträchtlich seyen ist nicht blos denen bekannt, welche sich mit der Analyse verschiedener unserer gewöhnlichen verbrennbaren Substanzen beschäftigen, sondern fällt auch dem gewöhnlichen Beobachter in das Auge, bei der Menge von Asche, welche übrig bleibt, wenn Holz oder Steinkohlen verbrannt werden.

Dr. Macneven erwähnte keinen andern Versuch, welchen er mit der geschmolzenen Kohle anstellte, als daſs er ihre verhältniſsmäſsige Dichtigkeit zur Schwefelsäure bestimmte, in der sie niedersank.

---

lung der über Schmelzung der Kohle und Diamantbildung in amerikanischen Journalen publicirten Abhandlungen, welche ein zu wichtiges Resultat ankündigten, als daſs man es (so unwahrscheinlich es auch erschien) mit Stillschweigen hätte übergehen dürfen. Die B. IX. S. 87. u. 190. übersetzten Abhandlungen haben freilich die Auctorität eines kenntniſsreichen Naturforschers für sich. Aber der Leser wird doch auch in ihnen die chemische Prüfung der erhaltenen Producte vermiſst haben. d. H.

Die geschmolzene Kohle, welche ich zur Prüfung erhielt, bestand aus einem grofsen und einem kleinen Kügelchen, die mit einander durch einen dünnen Streifen derselben Materie verbunden waren; ihre Farbe war schwarz und ohne Glanz, und sie war vollkommen undurchsichtig. Sie wog 2,5 Centigrammen, oder 0,385 eines Grans.

Im ersten Versuche wurde sie durch ein Löthrohr in einem silbernen Löffel mit kaustischem Kali zur Rothglühhitze gebracht, was keine Wirkung auf sie äufserte; denn gut gewaschen und getrocknet zeigte sie dasselbe Gewicht.

Dann wurde sie in einen Achat-Mörser gethan, gedrückt und mit beträchtlicher Kraft gaschlagen, wobei ich bemerkte, dafs sie nachgab ohne zu zerbrechen und einen Glanz bekam, welcher bei der Prüfung dem Eisen ähnlich schien. Um die Analogie zu bestätigen wurde sie mit einer Feile untersucht, welche auf sie wie auf weichen Stahl oder Eisen wirkte; hierauf wurde sie einem Magnete genähert, an den sie sich leicht anhing; und zuletzt mit einem Hammer geschlagen, wo bei ihrer grofsen Dehnbarkeit, verbunden mit den eben erwähnten Eigenschaften, ihre Gleichheit mit dem Eisen sich darstellte.

Die geschmolzene Kohle wurde zunächst der Wirkung der Salpetersäure in einem kleinen Platinatiegel unterworfen, wo sich keine Wirkung zeigte bis die Säure erhitzt wurde, welche dann die Masse unter sehr heftiger Entbindung von salpeterigsauren Dämpfen angriff und in mehrere Stücke trennte. Obgleich frische Zusätze von Salpetersäure gemacht wurden, so löste sich doch das Ganze nicht mehr auf. Der unangegriffene Theil wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit einem Mikroskope untersucht: er zeigte noch immer dieselben Erscheinungen, und war noch immer magnetisch. Indefs bei einer ferneren Theilung der Substanz, wurde sie

ganz von der Salpetersäure aufgelöst, mit Ausschluſs eines kleinen Stücks, was zum Vorzeigen zurückbehalten wurde.

Die salpetersaure Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft; Salzsäure und Wasser dann zu der Eisenlösung gesetzt, welche sie ganz auflösten und nur wenig weiſse Materie zurückließen, von welcher die Flüssigkeit durch Abgieſsen getrennt wurde. Diese Materie glich der Kieselerde; die Quantität war indeſs zu klein, um genau ihrer Natur nach geprüft werden zu können, denn sie wog nicht mehr als 0,0025 Grammen.

Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt gab einen röthlich braunen Niederschlag eines Hydrats von Eisen-Peroxyd; von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und calcinirt, wog er 0,0175, worin also 0,012 Grammen metallisches Eisen enthalten waren.

Also hatten wir zum Resultate

Eisen	0,0120
Kieselerde	0,0025
Verlust	0,0105
	0,0250.

Aus den erhaltenen Resultaten ist ganz klar, daſs das Product von der Schmelzung der Kohle nur von der Unreinigkeit, welche in der Kohle enthalten ist, herrühre und keine Schmelzung der Kohle selbst ist, wie angenommen wurde. Ueberdieſs besteht sie hauptsächlich aus Eisen; denn ihr Glanz, die Wirkung einer Feile auf sie in der oben erwähnten Art, ihre groſse Dehnbarkeit u. s. w. schlieſst jeden Gedanken an eine beträchtliche Beimischung einer andern Substanz aus. Der groſse Verlust bei der Analyse rührt von der heftigen Wirkung der Salpetersäure (bei einem kleinen Tiegel) so wie auch von dem Abfeilen und der groſsen Schwierigkeit her, genau in so kleinem Maaſsstabe zu arbeiten.

Ueber
die Zersetzung des Ammoniakgases durch oxydirtes Stickgas.

Allgemeine Betrachtungen und Versuche

vom

Prof. Gustav Bischof in Bonn.

Fortwährend bemüht, die verschiedenen Verhältnisse zu erforschen, welche mit den Zersetzungen brennbarer Gasarten durch Sauerstoffgas oder andere Sauerstoff haltende Gasarten mittelst elektrischer Funken verbunden sind, und allgemeine Formeln zu entwickeln, durch deren Hülfe aus den bei solchen Detonationen Statt findenden Maafsverhältnissen die Producte der Zersetzungen sich bestimmen lassen, fiel ich schon vor längerer Zeit auf die mir besonders interessant scheinende Zersetzung des Ammoniakgases durch oxydirtes Stickgas. Meine hierüber angestellten theoretischen und praktischen Untersuchungen reihen sich an die früherhin mitgetheilten über die Zersetzung des Ammoniaks *), an.

Die Zersetzung des Ammoniakgases durch oxydirtes Stickgas unterscheidet sich von andern ähnlichen Zersetzungen wesentlich darin, dafs der

*) S. diese Zeitschrift B. XII. S. 267. N. R.

comburirende Sauerstoff im verbundenen Zustande angewandt, und daſs also, während er oxydirend wirkt, der an ihn gebundene Stickstoff ausgeschieden wird. Besonders merkwürdig ist aber diese Zersetzung dadurch, daſs ein und derselbe Stoff Bestandtheil des Ammoniaks so wie des oxydirten Stickgases ist, daſs mithin keineswegs eine Zersetzung durch doppelte Wahlanziehung in diesem Falle Statt hat; sondern daſs bloſs der Sauerstoff des oxydirten Stickgases und der Wasserstoff des Ammoniaks die bei der Zersetzung allein wirksamen Stoffe sind, während der Stickstoff beider Gasarten sich passiv verhält. Daſs indeſs dieses sich ausscheidende Stickgas einen groſsen Einfluſs auf die Vollständigkeit der Verbrennung haben müsse, leuchtet von selbst ein; allein es scheint, daſs es in Beziehung auf die Zersetzung selbst doch auch nicht ganz passiv bleibe. Henry *), welcher der erste war, der diese Zersetzung des Ammoniaks in Anwendung brachte, bemerkt nämlich, daſs bei überschüssigem oxydirten Stickgase die Producte der Detonation Wasser, Stickgas, Sauerstoffgas und wenig salpetrige Säure seyen, wobei etwas oxydirtes Stickgas unzersetzt bleibt, und auch mir boten sich Erscheinungen dar, welche auf die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs schlieſsen lassen. Wie soll man sich nun aber die Möglichkeit der Bildung einer solchen höhern Oxydationsstufe denken? — Im oxydirten Stickgas sind Sauerstoff und Stickstoff mit einander vereinigt; könnte dieser Verbindung während der Detonation ein Antheil

*) Exper. on ammonia, in den Philos. transact. 1809. S. 429

Stickstoff entzogen werden: so wäre die Möglichkeit der Bildung eines höhern Stickstoffoxydes dargethan. Allein auf welche Weise diese Entziehung erfolgen sollte, ist nicht wohl einzusehen; denn der Wasserstoff des Ammoniaks kann sich doch wahrlich nicht von seinem Stickstoff losreifsen, um mit einem Theile des Stickstoffs im oxydirten Stickgas eine Verbindung, nämlich wiederum zu Ammoniak, einzugehen? Auf der andern Seite ist die Annahme eben so unwahrscheinlich, dafs der Sauerstoff des oxydirten Stickgases seinen Stickstoff, womit er verbunden ist, während der Detonation verlassen, und mit einem Theil des Stickstoffs im Ammoniak eine höhere Oxydationsstufe darstellen sollte, und doch ist diese Annahme, wenn blofs zwischen dieser und jener die Wahl übrig bleibt, und die Bildung von salpeteriger Säure wirklich entschieden ist, noch immer wahrscheinlicher, als jene. Gäbe es eine niedrigere Oxydationsstufe, als die des oxydirten Stickgases, so würde freilich weit eher zu erwarten seyn, dafs diese sich während der Detonation bilden müfste, da theils der gröfsere Theil des Sauerstoffs im oxydirten Stickgas zur Verbrennung des Wasserstoffs verbraucht wird, theils zu dem im oxydirten Stickgas vorhandenen Stickstoff der des Ammoniaks sich gesellt; allein eine solche niedrige Oxydationsstufe ist bis jetzt nicht bekannt geworden, und wir haben auch keinen Grund die Entstehung einer solchen in unserm Falle anzunehmen. Noch liefse sich denken, dafs die Bildung der salpetrigen Säure eine Folge der durch die Verbrennung des Wasserstoffs entwickelten Wärme wäre. Es dürfte zu diesem Ende

nur angenommen werden, dafs auch das überschüssig zugesetzte oxydirte Stickgas durch diese Wärme zersetzt würde, was ganz der Erfahrung gemäfs ist, und dafs hierauf der getrennt sich vorfindende Sauerstoff und Stickstoff wieder zu salpetriger Säure sich vereinigte. Ueberhaupt läfst sich die immer räthselhafte Bildung der salpetrigen Säure noch am leichtesten begreifen, wenn man den Umstand festhält, dafs das oxydirte Stickgas durch elektrische Funken oder auch durch Hitze zerlegt, die Salpetersäure dagegen aus Stickgas und Sauerstoffgas durch elektrische Funken zusammengesetzt werden könne. Was aber von Salpetersäure gilt, gilt auch von salpetriger Säure, da beide so leicht in einander übergehen können; ohnehin ist keineswegs durch Henry's Versuche ausgemacht, dafs nur allein salpetrige Säure entstehe; nach meinen Versuchen ist wenigstens die Bildung der einen oder der andern Säure gleich wahrscheinlich. Die gleichzeitig zerlegende, und wieder zusammensetzende Wirkung eines und desselben Agens auf oxydirtes Stickgas und auf die Bestandtheile desselben, scheint übrigens auch aus Priestley's Versuchen zu folgen, nach welchen oxydirtes Stickgas durch anhaltendes Elektrisiren, so wie beim Hindurchleiten durch eine glühende Porcellanröhre, unter Erzeugung von etwas salpetriger Säure, in ein Gemeng aus Sauerstoff- und Stickgas zerfällt.

Abstrahiren wir vor der Hand von der Bildung einer höhern Oxydationsstufe des Stickstoffs, so lassen sich gleichwohl 9 verschiedene Fälle denken, welche Statt finden können, je nachdem entweder Ammoniakgas und oxydirtes Stickgas in solchem

Verhältnisse zusammen kommen, daſs der Wasserstoff von jenem und der Sauerstoff von diesem sich vollkommen sättigen können, oder daſs das eine oder das andere Gas im Ueberschusse vorhanden ist, und je nachdem das überschüssige Gas unzersetzt während der Detonation bleibt, oder durch die dieselbe begleitende Hitze ebenfalls in seine Bestandtheile zerfällt u. s. w.

Ich war nun bemüht, für jeden dieser Fälle allgemeine Gleichungen zu entwickeln, mit deren Hülfe sich dann leicht aus Resultaten eines Detonationsversuchs bestimmen lieſse, welcher Fall Statt gefunden habe. Diese 9 Gleichungen lassen sich unter 3 Hauptrubriken bringen.

Wir bezeichnen durch a die Maaſse Ammoniakgas und durch b die Maaſse oxydirtes Stickgas, welche zum Detonationsversuch angewandt werden, und durch R die Maaſse des Gasrückstandes nach der Detonation. Wir nehmen ferner nach den bekannten Analysen an, daſs 2 Maaſs Ammoniakgas aus 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas, und 2 Maaſs oxydirtes Stickgas aus 1 M. Sauerstoff und 2 M. Stickgas bestehen. *)

I.

Das Ammoniakgas kann vollständig zersetzt, und aller Wasserstoff verbrannt werden, wenn entweder $b = \frac{3}{2} a$ oder $b > \frac{3}{2} a$.

*) Diese letztere Annahme hat sich in einer neuerdings von Henry veranstalteten Analyse des oxydirten Stickgases vollkommen bestätigt. S. Annales de chim. und de phys. T. XXVI. S. 365. B.

Erster Fall. Es sey $b = \frac{3}{2} a$.

$\frac{3}{2} a$ Maafs Wasserstoffgas, welche in a M. Ammoniakgas enthalten sind, werden gesättigt durch $\frac{3}{4} a = \frac{1}{2} b$ M. Sauerstoffgas, die in b Maafs oxydirtem Stickgas enthalten sind. Es bleiben demnach übrig vom Ammoniakgas $\frac{1}{2} a$ Maafs Stickgas, vom oxydirten Stickgas $b = \frac{3}{2} a$ M. Stickgas, im Ganzen $2 a$ Maafs. Man hat demnach die Gleichung

$$2 a = R.$$

Zweiter Fall. Es sey $b > \frac{3}{2} a$.

Erste Annahme. Das überschüssige oxydirte Stickgas werde während der Detonation nicht zersetzt.

$\frac{3}{2} a$ Maafs Wasserstoffgas des Ammoniakgases werden wiederum gesättigt durch $\frac{3}{4} a$ M. Sauerstoffgas des oxydirten Stickgases. Es bleiben demnach übrig vom Ammoniakgas $\frac{1}{2} a$ M. Stickgas, vom oxydirten Stickgas $\frac{3}{2} a$ M. Stickgas und b — $\frac{3}{2} a$ unzersetztes oxydirtes Stickgas. Man hat daher die Gleichung

$$\frac{1}{2} a + \frac{3}{2} a + b - \frac{3}{2} a = R.$$
$$\text{d. i.} \quad \frac{1}{2} a + b = R.$$

Dritter Fall. Es sey $b > \frac{3}{2} a$.

Zweite Annahme. Das überschüssige oxydirte Stickgas werde während der Detonation auch zersetzt.

$\frac{3}{2} a$ Maafs Wasserstoffgas des Ammoniakgases werden wiederum gesättigt durch $\frac{3}{4} a$ M. Sauerstoffgas des oxydirten Stickgases. Es bleiben demnach ebenfalls $\frac{1}{2} a + \frac{3}{2} a$ M. Stickgas übrig.

Allein da nach der Annahme der Rest des oxydirten Stickgases $= b - \frac{3}{2} a$ M. durch die Hitze, welche die Detonation begleitet, in seine Bestandtheile zerlegt wird, so müssen sich noch im Rückstande $\frac{1}{2} b - \frac{3}{4} a$ M. Sauerstoffgas und $b - \frac{3}{2} a$ M. Stickgas vorfinden. Man hat folglich die Gleichung

$$\frac{1}{4} a + \frac{3}{2} a + \frac{1}{2} b - \frac{3}{4} a + b - \frac{3}{2} a = R$$

d. i. $$\frac{3}{2} b - \frac{1}{4} a = R.$$

II.

Das oxydirte Stickgas kann vollständig zersetzt, und aller Sauerstoff desselben absorbirt werden, wenn $a > \frac{2}{3} b$.

Vierter Fall. Es sey $a > \frac{2}{3} b$.

Erste Annahme. Das überschüssige Amoniakgas werde während der Detonation nicht zersetzt.

$\frac{1}{2} b$ Maafs Sauerstoffgas des oxydirten Stickgases werden gesättigt durch b Maafs Wasserstoffgas des Amoniaks. Es bleiben demnach übrig vom oxydirten Stickgas b M. Stickgas, vom Amoniakgas $\frac{1}{3} b$ M. Stickgas und $a - \frac{2}{3} b$. M. unzersetztes Ammoniakgas. Man hat daher die Gleichung

$$b + \frac{1}{3} b + a - \frac{2}{3} b = R$$

d. i. $$a + \frac{2}{3} b = R$$

Fünfter Fall. Es sey $a > \frac{2}{3} b$.

Zweite Annahme. Das überschüssige Ammoniakgas werde durch die Detonationshitze auch zersetzt.

Wie im vorhergehenden Fall bleiben $b + \frac{1}{3} b$ Maafs Stickgas übrig; $a - \frac{2}{3} b$ M. Ammoniakgas geben aber nach der Zersetzung $\frac{3}{2} a -$ b M. Was-

serstoffgas u. $\frac{1}{2}a - \frac{1}{3}b$ M. Stickgas, die sich ebenfalls im Rückstande vorfinden.

Man hat folglich die Gleichung

$$b + \frac{1}{3}b + \frac{3}{2}a - b + \frac{1}{2}a - \frac{1}{3}b = R$$

d. i. $$2a = R$$

Der erste und fünfte Fall führen also auf dieselbe Gleichung; nur findet der Unterschied statt, daſs

im 1sten Fall $b = \frac{3}{2}a$ oder $a = \frac{2}{3}b$

im 5ten Fall $a \geq \frac{2}{3}b$

seyn muſs.

III.

Das Ammoniakgas und das oxydirte Stickgas werden einander nur theilweise zerlegen, wenn entweder $R > \frac{1}{2}a + b$, oder wenn $R > \frac{3}{2}b - \frac{1}{2}a$.

Sechster Fall. Es sey $R > \frac{1}{2}a + b$:

Erste Annahme. Von a Maaſs Ammoniakgas werden x M. nicht zersetzt, y M. Ammoniakgas werden aber zersetzt und zugleich die $\frac{3}{2}y$ M. Wasserstoffgas desselben verbrannt. Es ist demnach

$x + y = a$ und folglich $y = a - x$ *)

$\frac{3}{2}y$ Maaſs Wasserstoff, welche in y M. Ammoniakgas enthalten sind, werden gesättigt durch $\frac{3}{4}y$ M. Sauerstoffgas, die in $\frac{3}{2}y$ M. oxydirten Stickgases enthalten sind. Es bleiben demnach übrig: vom Ammoniakgas $\frac{1}{2}y$ M. Stickgas und x M. unzersetztes Gas, vom oxydirten Stickgas $\frac{3}{2}y$ M. Stickgas und $b - \frac{3}{2}y$ M. unzersetztes Gas. Der Rückstand nach der Detonation wird folglich bestehen aus

*) Die neue unbekannte Gröſse y wurde hier bloſs der einfacheren Betrachtung wegen eingeführt. B.

$$\tfrac{1}{2} y + x + \tfrac{3}{2} y + b - \tfrac{3}{2} y = R.$$

oder wenn man statt y substituirt $a - x$, aus

$$\tfrac{1}{2} a - \tfrac{1}{2} x + x + \tfrac{3}{2} a - \tfrac{3}{2} x + b - \tfrac{3}{2} a + \tfrac{3}{2} x = R.$$

d. i. $\tfrac{1}{2} a + \tfrac{1}{2} x + b = R.$

Mithin ist

$$x = 2 R - a - 2 b.$$

Siebenter Fall. Es sey $R > \tfrac{1}{2} a + b$

Zweite Annahme. Die im vorhergehenden Fall angenommenen x Maafs Ammoniakgas werden durch die Detonationshitze zersetzt, aber deren Wasserstoff nicht verbrannt.

Wie im vorhergehenden Falle bleiben vom Ammoniakgas $\tfrac{1}{2} y$ Maafs Stickgas übrig. Dagegen zerfallen die x M. Ammoniakgas nach der Voraussetzung in $\tfrac{3}{2} x$ M. Wasserstoffgas und $\tfrac{1}{2} x$ M. Stickgas. Vom oxydirten Stickgas bleiben $\tfrac{3}{2} y$ M. Stickgas und $b - \tfrac{3}{2} y$ M. unzersetztes Gas übrig. Der Rückstand nach der Detonation wird daher bestehen aus

$$\tfrac{1}{2} y + \tfrac{3}{2} x + \tfrac{1}{2} x + \tfrac{3}{2} y + b - \tfrac{3}{2} y = R.$$

Da nun wiederum $a - x$ statt y substituirt werden kann, so erhält man, wie leicht einzusehen.

$$x = \frac{2 R - a - 2 b}{3}$$

In diesen beiden Gleichungen für x (im 6ten u. 7ten Fall) muſs demnach $R > \tfrac{1}{2} a + b$, oder was dasselbe ist, $2 R > a + 2 b$ seyn, wie oben angenommen wurde; denn ausserdem würde x Null oder gar negativ werden, was gegen die Voraussetzung ist.

Achter Fall. Es sey $R > \tfrac{3}{2} b - \tfrac{1}{4} a.$

Dritte Annahme. Die in den beiden vor-

hergehenden Fällen angenommenen $b - \frac{3}{2} y$ Maafs oxydirtes Stickgas werden durch die Detonationshitze in ihre Bestandtheile zerlegt, und finden sich als solche im Rückstande.

Wie im 6ten Falle bleiben vom Ammoniakgas $\frac{1}{2} y$ Maafs Stickgas und x M. unzersetztes Gas übrig. Das oxydirte Stickgas liefert $\frac{3}{2} y$ M. Stickgas, und $b - \frac{3}{2} y$ M. oxydirtes Stickgas geben nach der Zerlegung in ihre Bestandtheile $\frac{1}{2} b - \frac{3}{4} y$ M. Sauerstoffgas und $b - \frac{3}{2} y$ M. Stickgas. Der Rückstand nach der Detonation wird folglich bestehen aus

$$\frac{1}{2} y + x + \frac{3}{2} y + \frac{1}{2} b - \frac{3}{4} y + b - \frac{3}{2} y = R$$

Substituirt man wiederum $a - x$ statt y, so erhält man wie leicht einzusehen

$$x = \frac{4 R + a - 6 b}{5}$$

Neunter Fall. Es sey $R > \frac{3}{2} b - \frac{1}{4} a$.

Vierte Annahme. Es werden durch die Detonationshitze sowohl die x Maafs Ammoniakgas, als auch die $b - \frac{3}{2} y$ M. oxydirtes Stickgas in ihre Bestandtheile zerlegt, welche sich als solche im Rückstande vorfinden.

Im Gasrükstande werden sich finden: $\frac{1}{2} y$ Maafs Stickgas vom Ammoniakgas, $\frac{3}{2} x$ M. Wassersotffgas und $\frac{1}{2} x$ M. Stickgas von den x M. Ammoniakgas; ferner $\frac{3}{2} y$ M. Stickgas vom oxydirten Stickgas, und $\frac{1}{2} b - \frac{3}{4} y$ M. Sauerstoffgas und $b - \frac{3}{2} y$ M. Stickgas von den $b - \frac{3}{2} y$ M. oxydirtem Stickgas. Der Rückstand nach der Detonation wird daher bestehen aus

$\frac{1}{2}y + \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}b - \frac{1}{4}y + b - \frac{1}{2}y = R$
d. i. $2x - \frac{1}{4}y + \frac{3}{2}b = R$

Da nun wie in den vorhergehenden Fällen $y = a - x$, so erhält man, wenn dieser Werth von y in der vorhergehenden Gleichung substituirt wird

$$2x - \frac{1}{4}a + \frac{1}{4}x + \frac{3}{2}b = R$$

oder $\frac{9}{4}x - \frac{1}{4}a + \frac{6}{4}b = R.$

Es ist daher

$$x = \frac{4R + a - 6.b.}{9}$$

In diesen beiden Gleichungen für x (im 8ten u. 9ten Fall) mufs demnach $R > \frac{3}{2}b - \frac{1}{4}a$ oder was dasselbe ist, $4R > 6b - a$ seyn, wie oben angenommen wurde; denn aufserdem würde x Null oder gar negativ werden, was gegen die Voraussetzung ist.

Versuche.

Versuch 1.

4,419 Maafs Ammoniakgas und 5,024 M. oxydirtes Stickgas wurden mit einander vermengt und durch den elektrischen Funken entzündet. Die Detonation war sehr lebhaft; es bildete sich aber wenig Dampf, welcher auch sogleich wieder verschwand. Der Rückstand betrug 9,352 M.; also fast so viel als das zum Versuch angewandte Gasgemeng (4,419 + 5,024 = 9,443).

Es ist nun

$a = 4{,}158$ M. (reines Gas)
$b = 5{,}024$ „
$R = 9{,}352$ „

Die Fälle 1, 2, 3 können nicht Statt finden, da weder $b = \frac{3}{2}\ a$ noch $b > \frac{3}{2}\ a$. Die Fälle 4 und 5 können zwar Statt finden da $a > \frac{2}{3}\ b$; allein im Fall 4 würde man $R = 7{,}507$, und im Fall 5 $R = 8{,}316$ finden. Da aber eher zu erwarten ist, daſs der berechnete Rückstand gröſser ausfallen werde, als der wirklich gefundene, wenn nämlich etwas Stickstoff sich oxydirt haben sollte: so können auch die Fälle 4 und 5 nicht Statt gefunden haben.

Die beiden Bedingungs-Ungleichungen für die Fälle 6 bis 9 finden Statt; man hat daher den Werth von x aus jeder der vier Gleichungen nach der Reihe zu bestimmen:

Nach 6 ist $x = 4{,}498$ M. Da hier x gröſser gefunden wird, als a ist, welches nicht seyn kann, so kann der Fall 6 nicht statt gefunden haben.

Nach 7 ist $x = 1{,}4993$
Nach 8 ist $x = 2{,}711$
Nach 9 ist $x = 1{,}269$

Es müſsten demnach an unverbranntem Wasserstoffgas in dem Gasrückstand zurückgeblieben seyn

nach 7, $\frac{3}{2} \cdot 1{,}4993 = 2{,}24895$ Maaſs
nach 8, $\frac{3}{2} \cdot 2{,}711 = 4{,}0665$ —
nach 9, $\frac{3}{2} \cdot 1{,}269 = 1{,}9035$ —

Es kam nun darauf an, durch die Analyse den im Gasrückstand wirklich befindlichen Wasserstoff zu bestimmen. Zu dem Ende wurden zum Gasrückstande 4,771 M. Sauerstoffgas gesetzt. Durch die Detonation verschwanden 2,621 M. Gas, welche $\frac{2}{3} \cdot 2{,}621 = 1{,}74733$ M. Wasserstoffgas entsprechen. Diese gefundene Quantität kommt nun am nächsten der nach 9 berechneten, indem der Unterschied nur

0,1562 M. beträgt. Eine nähere Uebereinstimmung bei einer Untersuchung dieser Art kann man kaum erwarten; wir können daher fast mit völliger Gewifsheit annehmen, dafs der Fall 9 Statt gefunden habe. Demgemäfs müssen $y = 4{,}158 - 1{,}269 = 2{,}889$ M. Ammoniakgas zersetzt und deren Wasserstoff $= \frac{3}{2} . 2{,}889 = 4{,}3335$ M. verbrannt, die übrigen 1,269 M. Ammoniakgas aber blofs in ihre Bestandtheile zerlegt worden seyn; das oxydirte Stickgas mufste gleichfalls sich ganz zersetzt haben, da aber 4,3335 M. Wasserstoffgas nur gleichviel oxydirtes Stickgas nöthig hatten, so werden $5{,}024 - 4{,}3335 = 0{,}6905$ M. dieses Gases blofs in ihre Bestandtheile, nämlich in 0,34525 M. Sauerstoffgas und in 0,6905 M. Stickgas zerlegt worden seyn. Es fand also hier höchst wahrscheinlich der merkwürdige Fall Statt, dafs das Ammoniakgas und das oxydirte Stickgas einander während der Detonation in ihre Bestandtheile vollständig zerlegt; aber nur ein Theil des ausgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs mit einander Wasser gebildet haben; dagegen ein anderer Theil dieser beiden Gasarten unverbrannt zurückgeblieben ist.

Versuch 2.

Die vollständige Verbrennung des Wasserstoffs im Ammoniak hoffte ich durch gröfsern Zusatz des oxydirten Stickgases zu erreichen. Es wurden deshalb 3,120 M. Ammoniakgas mit 7,824 M. oxydirtem Stickgas detonirt. Die Detonation war sehr heftig; allein es bildete sich wenig Dampf, welcher auch gleich wieder verschwand. Der Rückstand betrug 10,331 M.

Um die nachberigen Betrachtungen zu vereinfachen, will ich sogleich bemerken, daſs ein Zusatz von 3,870 M. Sauerstoffgas und von 2,749 M. Wasserstoffgas zum Rückstande nach der Detonation, nur eine Absorption von 4,104 M. bewirkten, welcher 2,736 Wasserstoffgas entsprechen. Es war demnach bloſs das hinzugesetzte Wasserstoffgas verzehrt worden. Als aber nochmals 6,270 M. Sauerstoffgas und 3,765 M. Wasserstoffgas zugesetzt und detonirt wurde, betrug die Absorption 6,757 M., welcher 4,50466 M. Wasserstoffgas entsprechen.

Es waren mithin wirklich noch 0,73966 M. Wasserstoffgas in dem Gasrückstande versteckt gewesen, die durch den ersten Zusatz von Knallluft noch nicht zum Verbrennen gekommen waren.

Wir wollen nun sehen, welcher der obigen möglichen 9 Fälle mit diesen Resultaten am nächsten übereinstimmt. Es ist

$a = 2{,}936$ (reines Gas)
$b = 7{,}824$
$R = 10{,}331$

Die Fälle 1, 4 und 5 können nicht Statt finden weil die Bedingungsgleichungen nicht zutreffen; die Fälle 2 und 3 können ebenfalls nicht Statt finden, weil in beiden vorausgesetzt wird, es verbrenne aller Wasserstoff des Ammoniakgases. Die Fälle 9 und 8 können wiederum nicht Statt finden, weil die Bedingungsungleichung derselben nicht zutrifft. Es bleiben also bloſs die beiden Fälle 6 und 7 übrig.

Nach 6 ist $x = 2{,}078$
Nach 7 ist $x = 0{,}69267$

Es findet sich demnach an unverbranntem Wasserstoffgas in dem Gasrückstande

nach 6, $\frac{3}{2} . 2,078 \quad = 3,117$ M.
nach 7, $\frac{3}{2} . 0,69267 = 1,039$ M.

Dem wirklich gefundenen Wasserstoffgehalte kommt nun am nächsten der nach 7 berechnete, indem der Unterschied nur 0,299 M. beträgt. Auch hier ist die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten des Versuchs und der Berechnung ziemlich nahe; wir können daher fast mit völliger Gewifsheit annehmen, dafs der Fall 7 Statt gefunden habe. Demgemäfs müssen $y = 2,936 - 0,69267 = 2,24333$ M. Ammoniakgas zersetzt, und deren Wasserstoff $= \frac{3}{2} . 2,24333 = 3,365$ M. verbrannt, die übrigen 0,69267 M. Ammoniakgas aber blofs in ihre Bestandtheile zerlegt worden seyn; vom oxydirten Stickgas mufsten nur 3,365 M. zersetzt, die übrigen 4,459 M. Gas unzersetzt im Gasrückstande geblieben seyn. Es fand also hier höchst wahrscheinlich der von dem vorhergehenden Versuch darin verschiedene Fall Statt, dafs nur das Ammoniakgas während der Detonation vollständig in seine Bestandtheile zerlegt, aber blofs ein Theil des ausgeschiedenen Wasserstoffs verbrannt; dafs dagegen vom oxydirtem Stickgase nur soviel zersetzt worden ist, als jener Antheil Wasserstoff zur Verbrennung an Sauerstoff erforderte.

Versuch 3.

Da im vorhergehendem Versuche noch nicht aller Wasserstoff verbrannte, so wurde das oxydirte Stickgas in noch gröfserem Ueberschusse angewendet. Man detonirte deshalb 1,922 M. Ammoniakgas mit 6,262 M. oxyd. Stickgas. Die Detonation war sehr heftig, und es senkte sich ein schwerer

Dampf auf das sperrende Quecksilber herab. Der Rückstand betrug 8,244 M.

Um den in diesem Rückstand etwa enthaltenen Wasserstoff um so sicherer zu verbrennen, setzte ich demselben 8,128 M. Sauerstoffgas und 6,023 M. Wasserstoffgas zu, und detonirte. Nach der Detonation kam kein Dampf zum Vorschein. Es verschwanden 8,728 M. Gas, in welchen 5,818 M. Wasserstoff enthalten waren. Hieraus ergiebt sich, dafs kaum der hinzugesetzte Wasserstoff verbrannt seyn konnte; ein weiterer Rückstand an Wasserstoff war aber kaum zu vermuthen, da die sämmtlichen Gasarten in einem zur vollständigen Verbrennung günstigen Verhältnisse zugegen waren.

Es ist hier

$a = 1,809$ (reines Gas)

$b = 6,262$

$R = 8,244.$

Die Fälle 1, 4, 5 können nicht Statt finden, weil die Bedingungsgleichungen nicht zutreffen.

Die Fälle 6, 7, 8, 9 können nicht Statt finden, weil in ihnen vorausgesetzt wird, es verbrenne nicht aller Wasserstoff. Es bleiben also blos die Fälle 2 und 3 übrig.

Nach 2 ist

$$R = 0,9045 + 6,262 + 0,1134^{*)} = 7,2799$$

Nach 3 ist

$$R = 9,393 - 0,452 + 0,1134^{*)} = 9,0544.$$

---

*) Diefs ist nämlich die Unreinheit des Ammoniakgases, welche natürlich im Rückstande zurückbleiben mufs. B.

In jenem Falle erhalten wir für den Rückstand 0,9641 M. weniger, in diesem 0,8104 mehr, als der Versuch ergeben hat. Abgesehen davon, daſs wir in letzterem Fall auf einen geringeren Unterschied, als in ersterem stoſsen: so ist es auch auf der andern Seite viel wahrscheinlicher, daſs der letztere Fall derjenige sey, welcher in unserm Versuche Statt gefunden habe. Denn wenn der viel stärkere Dampf, welcher in diesem Versuche zum Vorschein gekommen ist, auf die Erzeugung eines Stickstoffoxydes schlieſsen läſst, so muſste ja begreiflich mehr Gas verschwinden, als die Rechnung voraussetzt. Wir können daher mit vieler Wahrscheinlichkeit annehmen, daſs der Fall 3 Statt gefunden habe. Demgemäſs ist also alles Ammoniakgas zersetzt, und aller Wasserstoff während der Detonation verbrannt; das oxydirte Stickgas ist zwar ebenfalls vollständig zersetzt, aber da es im Ueberschusse vorhanden war, nur ein Theil des ausgeschiedenen Sauerstoffs verbraucht worden.*)

*) Es ist zu bemerken, daſs, obgleich durch die zweite Detonation in diesem Versuche kaum das hinzugesetzte Wasserstoffgas verbrannt worden zu seyn schien, dennoch es seyn könnte, daſs noch ein Theil Wasserstoffgas, welches von dem Ammoniakgas herrührte, mit verbrannt wäre. Wenn nämlich in dem Gasrückstande noch unzersetztes oxydirtes Stickgas gewesen wäre, so hätte dieses während der zweiten Detonation ganz oder theilweise zersetzt werden können, wodurch eine Zunahme des Gasvolumens Statt gefunden haben würde. In diesem Falle würde also an die Stelle des absorbirten Knallgases zum Theil das zersetzte und dadurch ausgedehnte oxydirte Stickgas getreten seyn, so daſs nicht die volle, vom verbrannten Wasserstoff herrührende Absorption zum Vorschein hätte kommen können. Um hierüber zu entscheiden, hätte man, bevor Knallgas zugesetzt wurde, zum Gasrückstande Wasser müssen treten lassen, damit

Ich wollte diese Versuche nicht weiter vervielfältigen, da ich schon aus diesen wenigen ersehen hatte, dafs bei den Detonationen des Ammoniakgases mit oxydirtem Stickgas sehr verwickelte Fälle Statt finden können. Ob bei mancherlei Abänderungen in dem Verhältnisse dieser beiden Gasarten alle neun der oben als möglich aufgefundenen Fälle eintreten können, darüber läfst sich, ohne eine grofse Anzahl von Versuchen angestellt zu haben, nicht entscheiden. Durch den folgenden Versuch habe ich

---

das rückständige untersetzte oxydirte Stickgas absorbirt worden wäre. Nehmen wir an, es habe sich wirklich so verhalten (wofür allerdings einige Wahrscheinlichkeit vorhanden, da nicht einmal das hinzugesetzte Wasserstoffgas vollständig verbrannt worden zu seyn schien, obgleich der Gasrückstand in einem zur vollständigen Verbrennung desselben günstigen Verhältnisse gemengt war); so müfste folglich einer der vier Fälle 6, 7, 8 oder 9 Statt gefunden haben. Die Fälle 8 und 9 müssen jedoch sogleich ausgeschlossen werden, weil die für sie geltende Ungleichung nicht zutrifft. Bestimmen wir nun die Werthe von x, so ergiebt sich

nach 6, $x = 2{,}155$ M.

nach 7, $x = 0{,}7183$ M.

Jener Fall kann aber ebenfalls nicht Statt gefunden haben, da x nicht gröfser als a seyn kann; es bleibt daher blofs der Fall 7 übrig, und es müfste folglich an unverbranntem Wasserstoffgas in dem Gasrückstande gewesen seyn $\frac{3}{2} \cdot 0{,}7183 = 1{,}07745$ M.

Wir haben also demgemäfs die Alternative: dafs entweder in dem obigen Versuch alles Ammoniakgas zersetzt, und aller Wasserstoff während der Detonation verbrannt, das oxydirte Stickgas ebenfalls vollständig zersetzt, aber nur ein Theil des ausgeschiedenen Sauerstoffs verbraucht worden sey; oder dafs zwar alles Ammoniakgas zersetzt, aber nur ein Theil des ausgeschiedenen Wasserstoffs verbrannt, und vom oxydirten Stickgas nur so viel zersetzt worden sey, als jener Wasserstoff zu seiner Sättigung mit Sauerstoff nöthig hatte.

noch das Maximum vom oxydirten Stickgas, bei welchem das Gasgemeng noch entzündbar ist, zu bestimmen gesucht.

Versuch 4.

In die Detonationsröhre wurden 14,144 Maafs oxydirtes Stickgas und 1,428 M. Ammoniakgas gelassen. Der verstärkte elektrische Funke brachte das Gasgemeng nicht zum Detoniren. Es wurden nun nach und nach noch 2,238 M. und 2,262 M. Ammoniakgas zugesetzt, allein es erfolgte keine Detonation. Erst als noch 0,586 M. Ammoniakgas zugefügt wurden, detonirte das Gasgemeng ziemlich lebhaft, und es senkte sich ein schwerer, weifser und dicker Dampf auf das Quecksilber herab. Die Grenze der Entzündlichkeit liegt also hier zwischen 1,428 + 2,238 + 2,262 = 5,928 M. und 5,928 + 0,586 = 6,514. Wir ersehen hieraus, dafs ein Gemeng aus 1 Maafs Ammoniakgas und 2,386 M. oxydirtem Stickgas noch nicht, dagegen ein Gemeng aus 1 M. Ammoniakgas und 2,171 M. oxydirtem Stickgas bei 20″ Quecksilberdruck entzündet werden kann.

Zoochemie und medicinische Chemie.

I.

Ueber die zuckerige Harnruhr;

von

Vauquelin und *Ségalas d'Etchepare.* *)

Der Verfasser des Artikels Diabetes in dem Dictionaire de Medicine, hatte im verflossenen Jahre daselbst angezeigt, dafs ein Chemiker vom ersten Range in dem Blutserum eines Diabetes-Kranken Zucker gefunden habe, und zwar, bei gleicher Menge Flüssigkeit, ohngefähr $\frac{1}{30}$ von dem im Harn befindlichen Zucker. Wir hielten es für interessant eine Thatsache zu bestätigen, von welcher wir wufsten, dafs sie mit den theoretischen Ideen mehrerer Physiologen übereinstimme, dagegen den Resultaten einiger geschickter Experimentatoren, und ins besondere denen von Dupuytren und Thenard, geradezu entgegen sei. Die Gelegenheit hierzu gab uns eine Frau, einige funfzig Jahr alt, welche in das Hotel-Dieu kam, um sich der Behandlung des Dr. Asselin zu unterziehen. Da ein entzündlicher An-

*) Aus dem Journ. de Chimie médicale de Pharmacie et de Toxicologie †) Jan. 1825 S. 2. übersetzt vom Dr. Meifsner.

†) Das vorliegende Heft dieses neuen Journals, welches ich der Güte der Herausgeber verdanke, ist mit interessanten Arbeiten ausgestattet. Die rühmlichst bekannten Namen der geehrten Mitarbeiter sind hinlängliche Bürgen eines guten Fortganges. M.

fall zwei starke Aderlasse nöthig machte, so untersuchten wir das Blut mit der äufsersten Genauigkeit. Ungeachtet nun der Urin, welchen die Kranke zu 9 bis 10 Pinten des Tages liefs, wohl $\frac{1}{7}$ Zucker enthielt, so konnten wir doch in dem Blute keine Spur auffinden. In dem Speichel, welchem wir zweimal untersuchten, entdeckten wir keine analoge Substanz.

Bei Anführung einiger Versuche, welche einer von uns mit Thieren gemacht hatte, schlägt derselbe Verfasser, Rochoux, den Harnstoff als Mittel gegen den Diabetes vor. Der Kranken wurde daher einige Tage Harnstoff eingegeben, und der während dieser Zeit gelassene Harn in der Absicht untersucht, um sich von der Gegenwart des Harnstoffs zu überzeugen. Unsere Bemühungen waren aber vergebens, denn der Harn hatte seine krankhafte Beschaffenheit unverändert beibehalten.

Es ist hier nicht der Ort, die ärztlichen Beobachtungen und Erfolge der angewandten Heilmittel anzuführen; wir gehen daher zu den Zerlegungen selbst über.

I. Zerlegung des Harns einer an der Harnruhr leidenden Frau.

Dieser Harn war trübe und weifslich, als wir ihn zwölf Stunden nachdem er gelassen war, beobachteten; er besafs einen sehr süfsen Geschmack, und enthielt weder Harnstoff, noch selbst in bemerklicher Menge Salze, welche sich gewöhnlich in dem Harn vorfinden. 175 Grammen Harn wurden bei gelinder Wärme abgeraucht; er blähte sich beim Krystallisiren stark auf, so dafs der Zucker einen

7 bis 8 mal gröfseren Raum einnahm als der Syrup. Nachdem er auf Löschpapier, welches kaum davon feucht wurde, getrocknet worden war, betrug sein Gewicht 25 Grammen. Dieser zu $\frac{1}{7}$ im Harn befindliche Zucker, schien von derselben Beschaffenheit zu seyn, wie der Traubenzucker. *)

2. Untersuchung des Bluts dieser Frau.

350 Grammen frisch gelassenes Blut wurden ungefähr mit dem vierfachen Volum 38 grädigen Alkohols verdünnt, nach 24 Stunden durch Leinewand geprefst, der Rückstand von neuem mit der Hälfte Alkohol behandelt, und dieser wieder durch Pressen getrennt. Die vereinigten filtrirten und im Wasserbade destillirten Flüssigkeiten hinterliefsen einen wäfsrigen Rückstand, auf dem sich beim gelinden Verdunsten, Häutchen von thierischer Substanz bildeten. Die trockne Masse trat an Alkohol eine bräunlich gelbe Materie ab, welche nach den Verdunsten desselben klebrig erschien, und sich in Faden ziehen liefs. Sie besafs den Geschmack sehr gesalzener Fleischbrühe, wobei man aber nicht die geringste Süfsigkeit bemerken konnte; wurde sie in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, und der Verdunstung an der Luft überlassen, so erhielt man einige kleine kubische Krystalle, wahrscheinlich Kochsalz, aber keine Spur von Zucker. Der im

*) Wir haben seitdem den Harn einer andern diabetischen Frau untersucht, welche in den Sälen von Thévenot de St. Blaise lag, viel jünger als obige war, aber schon zwei Cataracte hatte, und erhielten etwas weniger, nämlich 11$\frac{1}{4}$ p. C. Zucker. Auch in diesem Harn konnten wir weder Harnstoff, noch die anderen gewöhnlich darin vorkommenden Bestandtheile auffinden.

Alkohol unauflösliche braune Rückstand zeigte keinen besondern Geschmack, und verhielt sich wie Eiweifsstoff mit einer fetten Materie verbunden.

Eine nochmalige Untersuchung des Bluts dieser Frau, gab uns ein gleiches Resultat. Es war uns unmöglich die geringste Menge Zucker darin zu entdecken.

3. Untersuchung des Speichels.

Wir untersuchten den Speichel derselben Kranken 15 Stunden nachher als er gesammelt worden war. Diese Flüssigkeit war gelb, und enthielt einige gelbe Flocken *); sie röthete das Lackmuspapier; bei mäfsiger Wärme zur Trockne verdunstet, hinterliefs sie eine glänzende Substanz, gleich einem Firnifs, welche einen Caramel ähnlichen Geruch besafs; gegen das Ende der Verdunstung bemerkte man einen Geruch nach Essig.

Der Rückstand wurde in etwas Wasser gelöst, die 9 bis 10 fache Menge Alkohol zugesetzt, worauf die Flüssigkeit gerann, das Ganze bis zum Aufwallen erhitzt, und sogleich filtrirt. Der geistige Auszug besafs eine safrangelbe Farbe, und trübte sich auf Zusatz von Wasser. Wurde derselbe durch Verdampfung eingeengt, so bekam er eine Syrup-Consistenz, eine dunkelgelbe Farbe, einen sehr ausgezeichneten Caramel-Geruch und einen salzigen, nicht süfsen Geschmack. Beim Wiederauflösen in Wasser hinterliefs diese Substanz dunkelgelbe Flocken; die filtrirte Flüssigkeit war durchsichtig und

*) Da die Frau Tabak schnupfte, so konnte sich leicht etwas Pulver mit dem Speichel vermengt haben.

gelb gefärbt. Um uns zu überzeugen, ob die Auflösung salzsaures Kali oder Ammoniak enthalte, wie es der Geschmack zu verrathen schien, setzten wir einige Tropfen salzsaures Platin hinzu; es entstand nun zwar ein hellgelber flockiger Niederschlag, welcher aber weder die Eigenschaften des salzsauren Platinoxydammoniaks noch Kalis besafs. Da wir nun vermutheten, die hervorstechende Säure der Platinauflösung könne diese Wirkung erzeugt haben, so setzten wir einen Antheil der Flüssigkeit zu einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, es fand dabei jedoch keine ähnliche Erscheinung Statt; nur wurde die thierische Flüssigkeit viel blasser von Farbe.

Aetzkalilauge entwickelte aus der Flüssigkeit keinen Ammoniak-Geruch. Salpetersaures Silber erzeugte einen häufigen Niederschlag, der in Hornsilber bestand; die Flüssigkeit enthält demnach salzsaures Natron.

Die im Alkohol unauflösliche Substanz bestand gröfstentheils aus Eiweifsstoff; sie wurde wenigstens durch das Troknen hart, spröde und halb durchsichtig, und gab bei der Zersetzung Ammoniak. Es ist möglich, dafs sie auch einen Antheil Mucus enthielt

Der Farbestoff kam dem der Galle nahe, besafs jedoch keinen bittern Geschmack. Der Caramel-Geruch der Flüssigkeit, und das Uebertreten desselben zu dem Alkohol, könnte zu der Vermuthung Veranlassung geben, dafs sie Zucker enthielt; es war uns aber unmöglich diesen für sich darzustellen, noch selbst aus der Mischung mittelst des Geschmacks herauszufinden.

Die thierische Flüssigkeit enthielt auch eine geringe Menge Fettsubstanz, welche im warmen Alkohol auflöslich war, sich aber beim Erkalten und während der Verdunstung wieder ausschied. Versuchte man sie durch Wasser zu trennen, so hielt sie viel Farbestoff zurück, und blieb gelb.

Die zerlegte Flüssigkeit enthält hiernach:

Eiweifsstoff vielleicht mit Schleim vermengt,
fette Substanz in geringer Menge,
Farbestoff,
salzsaures Natron in grofser Menge,
Spuren von Essigsäure.

Da nun noch die Gegenwart einer geringen Menge Zucker zu vermuthen war, und wir aufserdem befürchten mufsten, mit unreinen Speichel gearbeitet zu haben, so veranstalteten wir eine neue Zerlegung.

Der sorgfältig gesammelte Speichel wurde 18 Stunden nachher in Arbeit genommen. Er war sehr zähe, und enthielt viel weifsen dicken Schleim. Nach behutsamen Abrauchen, Behandlung des Rückstandes mit Alkohol und Verdampfung der Flüssigkeit, blieb eine salzige Masse, worin weder mittelst des Geschmacks noch durch Reagentien, die geringste Spur Zucker entdeckt werden konnte.

4. Prüfung des Harns welcher 2 Stunden nach dem Einnehmen von 2 Gros Harnstoff gelassen war.

Dieser Harn wurde 16 Stunden nach dem Lassen in Untersuchung genommen. Man konnte in ihm eine weifsliche, sehr voluminöse, und leichte

Materie bemerken, welche thierischer Natur zu seyn schien; er verbreitete einen alkoholischen Geruch, war sauer und trübte das Kalkwasser, worin sich nach einiger Zeit weifse Flocken absetzten. Als wir $2\frac{1}{2}$ decilirtes Harn bei sehr gelinder Wärme zur Saftconsistenz abrauchten, erhielten wir eine sehr süfse, schwachgelbe Masse, welche nach drei Tagen blumenkohlartig krystallisirt war. Der einige Tage an der Sonne getrocknete Zucker wog 27 Grammen oder $\frac{1}{9}$ des Harns.

Alle unsere Bemühungen, Harnstoff darin zu entdecken, waren fruchtlos.

II.

Vergleichende Zerlegung des arteriellen und venosen Bluts;

von

Lassaigne *)

Die Farbe des arteriellen Bluts ist so verschieden von der des venosen, dafs man nothwendig darauf geleitet ward, eine verschiedene Zusammensetzung beider anzunehmen. Da nun kein Versuch diese Annahme durch positive Resultate weder bestätigt noch wiederlegt hat **), so versuchte ich, auf Einladung des Dr. Ségalas, die Lösung dieser wichtigen Frage.

*) Aus dem Journ. de Chemie medicale Nro. 1. Jan. S. 34. übersetzt v. Dr. Meifsner.

**) Auch Prevost und Dumas haben schon Versuche über das arterielle und venose Blut der Thiere angestellt: s. Annales de Chim. et de Physique. B. 23. S. 67. M.

Bei der Schwierigkeit, welche die Zerlegung organischer Körper und hauptsächlich thierischer Flüssigkeiten darbietet, zu deren genauer Ausführung öfters die Mittel fehlen, konnte ich nur diejenigen Bestandtheile des Bluts bestimmen, welche leicht für sich darstellbar sind. In der nachfolgenden Tafel sind sie zur Vergleichung unter einander gestellt. Die Versuche selbst wurden mit der möglichsten Sorgfalt ausgeführt, und dazu das Blut eines erwachsenen ganz gesunden Hundes genommen.

Art des Bluts.	Wassergehalt in 100 Theilen getrocknetem Serum.	Eiweifsstoff in 100 Theilen getrocknetem Serum.	Salzgehalt in 100 Theilen Serum.	Faserstoff erhalten aus 100 Theilen Blut.
Arterielles Blut des Hundes.	89,8	88,3	11,7	2,09
Venoses Blut des Hundes.	84,3	87,5	12,5	2,10

Der bemerkbarste Unterschied auf dieser Tafel findet sich bei der Vergleichung der Wassermengen, worin das arterielle Blut das venose übertrifft; da dieser aber nicht mit den anderen, im vollkommen trocknen Zustande erhaltenen Bestandtheilen übereinstimmt, so möchte darin wohl ein kleiner Irrthum liegen, indem es mit viel Schwierigkeiten verknüpft ist, von einer zusammengesetzten thierischen Substanz die Feuchtigkeit vollkommen zu trennen, ohne dafs solche eine Zersetzung erleidet. Wenn die angeführten Resultate in der Folge durch die Zerlegung des Bluts anderer Individuen bestätigt werden, so geht daraus die Aehnlichkeit beider Blut-Arten hervor.

Zusatz vom *Dr. Meiſsner.*

So schätzenswerth die Bemühungen des Verfassers sind, die Verschiedenheit des arteriellen und venosen Bluts durch das Experiment zu ermitteln, so geht doch aus dem Resultate der Untersuchung deutlich hervor, daſs der eingeschlagene Weg wohl nicht zu einem positiven Resultate führen könne. Der Unterschied beider Blut-Arten ist gewiſs weniger in der quantitativen als in der qualitativen Mischungsveränderung zu suchen; denn ich hatte öfters Gelegenheit sowohl arterielles wie venoses Blut zu prüfen, und fand stets bemerkbare Verschiedenheit in dem Verhalten des Blutroths beider gegen mehrere Reagentien. Meiner Ansicht nach läſst sich diese noch streitige Frage nur dadurch entscheiden, daſs man die sorgfältig getrennten Bestandtheile des Bluts mittelst Kupferoxyd, oder auf eine andere schickliche Art, in ihre letzten Grundstoffe zerlegt. Aus der Vergleichung dieser wird sich dann leicht die Veränderung ergeben, welche das Blut oder dessen Bestandtheile während des Kreislaufes erleiden.

III.

Zerlegung einer gichtischen Concretion;

von

Laugier).*

Diese Concretion wurde von Andral dem Sohne der Commission für pathologische Anatomie mitgetheilt, und war von demselben aus dem Kniegelenk

*) Aus dem Journ. de Chim. medic. Toxic. et Pharm. Nro. 1, Jan. 1825. S. 6. übersetzt vom Dr. Meiſsner.

eines Gichtkranken gelöset. Von der Commission beauftragt die Zerlegung zu unternehmen, beeile ich mich das Resultat vorzulegen.

Die Concretion selbst war weiſs, leicht und schwammig; ihr Gewebe kam mit dem des Lerchenschwamms überein; sie wog einen halben Gramm. Unter der Mörserkeule lieſs sie sich breit drücken, wurde glänzend, und konnte wegen ihrer Elasticität nur mit groſser Mühe zertheilt werden.

Wollaston hat zuerst in einer Concretion dieser Art die Gegenwart des harnsauren Natrons nachgewiesen; Vogel bestätigte nicht allein die Gegenwart dieses Salzes, sondern fand auch noch harnsauren Kalk und salzsaures Natron.

Hiernach glaubte ich nun, daſs Wasser und Alkohol, worin diese Substanzen mehr oder weniger auflöslich sind, auch ihre Trennung hinreichend vollständig bewirken könne. Ueberhaupt ist die Anwendung dieser Auflösungsmittel, welche nicht zersetzend einwirken, bei der Analyse der organischen Körper so viel wie möglich zu empfehlen.

Zwölf Theile der fein gepulverten Concretion wurden mit 2 Unzen destillirtem Wasser gekocht, wovon nach 10 Minuten 11 Theile aufgelöst waren; der getrennte zwölfte unauflösliche, glich einer membranösen Materie, welche die Salze umhüllt hatte. Durch die Einwirkung von Aetzkali zertheilte sie sich in Flocken, wurde aber nicht aufgelöst.

Weder das blaue noch geröthete Lackmuspapier wurde von der wässerigen Auflösung verändert; die darin enthaltenen Salze waren demnach neutral. Sie hatte ein trübes Ansehen, gleich einer sehr verdünn-

ten Eiweifsauflösung, und ich bin um so mehr geneigt zu glauben, dafs die Trübung von Eiweifsstoff herrührt, als in einem anderen Versuche, wo 12 Theile der Concretion nach dem Trocknen $\frac{1}{12}$ Feuchtigkeit verloren hatten, vom Aetzkali statt eines Theils, zwei Theile thierische Substanz unaufgelöst gelassen wurden, so dafs hier der durch die Wärme verhärtete Eiweifsstoff den zweiten Theil gebildet haben mag.

Die vorsichtig zur Trockne verdampfte Auflösung gab einen Rückstand, den ich in der Kälte mit 28 grädigem Alkohol zerrieb, um das Kochsalz aufzulösen; diefs war auch erfolgt, aber ebenfalls etwas harnsaures Natron mit aufgenommen. Da der Rückstand nur noch 8 Theile wog, so hatte der Alkohol 2 Theile aufgelöst.

Den Rückstand zerrieb ich nun mit Aetzkali, worin er sich, mit Ausnahme von etwas Eiweifsstoffartiger Substanz, vollkommen auflöste.

Ich hatte erwartet, das Kali würde die Base des harnsauren Kalks zurücklassen, wenn diese Concretion mit der von Vogel zerlegten übereinkäme; es geschah aber nicht, und ich glaubte schon dafs sie kein Kalksalz enthielt; als ich aber die Harnsäure mittelst Salzsäure gefällt, und die überschüssige Säure durch Ammoniak gesättigt hatte, zeigte hinzugesetzte Kleesäure die Gegenwart des Kalks an.

Man mufste nothwendig hieraus schliefsen, dafs der harnsaure Kalk von dem Kali völlig aufgelöst worden sei, und ich mufs gestehen, dafs ich nicht begreifen konnte, auf welche Art diefs geschieht. Auch Vauquelin, dem ich diese Thatsache mit-

theilte, erwiederte mir, daſs er solches ebenfalls bemerkt, und in seiner Abhandlung über die Purpursäure in Frage gestellt habe, da ihm die Zeit zur näheren Bestimmung mangelte; er lud mich daher ein, diese zu unternehmen.

Zu diesem Zwecke bereitete ich mir Harnsäure, zertheilte einen Gramm davon in 6 Unzen Wasser, und goſs in die kochende Flüssigkeit so lange Kalkwasser, bis das Lackmuspapier nicht mehr davon geröthet wurde. Die Auflösung erschien sodann ganz klar, und trübte sich nicht beim Erkalten.

Dieser Versuch beweiset schon, daſs die Auflöslichkeit des Kalks, wenn er sich mit der Harnsäure verbindet, vermehrt wird, und folglich der harnsaure Kalk viel auflöslicher ist als die Harnsäure.

Bei der Verdunstung setzte sich das Salz in Form weiſser Blättchen ab, welche aus kleinen glänzenden Nadeln gebildet waren; es ist leicht, ohne hervorstechenden Geschmack, löst sich gut in kochendem Wasser auf, und schlägt sich beim Erkalten zum Theil daraus nieder, wornach es also viel auflöslicher in warmen als in kaltem Wasser wäre. Reibt man es mit Aetzkali und einer hinreichenden Menge Wasser zusammen, so löst es sich fast gänzlich auf, hinterläſst aber stets eine geringe Menge Kalk; der gröſste Theil des Kalks verbindet sich mit dem Kali, wie es scheint, zu einem Drippelsalze; denn sättigt man das Kali mit Salzsäure, so fällt keine reine Harnsäure nieder, sondern saurer harnsaurer Kalk, dessen wässerige Auflösung das Lackmuspapier röthet. Es wird jedoch auch von der Salzsäure ein Theil Kalk zurückgehalten, denn übersetzt man die

Flüssigkeit mit Ammoniak, und fügt Kleesäure hinzu, so fällt kleesaurer Kalk nieder.

Der durch das Kali niedergeschlagene saure harnsaure Kalk ist nicht so schwer wie die Harnsäure; er bildet auch nicht wie der aus der Harnsäure der Steine geschiedene, oder das mit Kali behandelte harnsaure Ammoniak, kleine krystallinische Körner; auch wird er mit Salpetersäure nicht so schönroth als die reine Säure. Kocht man ihn mit Wasser, so scheint er in harnsauren Kalk mit weniger Säure und in Harnsäure, welche sich absetzt, aber noch etwas Kalkhaltig ist, zersetzt zu werden; denn die Auflösung wird durch Kleesäure stark gefällt, und der unaufgelöste Antheil, welcher mit Salpetersäure nicht so lebhaft roth gefärbt wird als die reine Harnsäure, hinterläſst beim Verdampfen zur Trockne salpetersauren Kalk, welcher die Feuchtigkeit der Luft anzieht, und selbst zerflieſst.

Nach diesen Thatsachen, welche keinen Zweifel an der Auflöslichkeit des harnsauren Kalks in Kali übrig lassen, komme ich wieder auf die Zerlegung selbst zurück.

Aus der Auflösung der acht Theile unserer Concretion in Kali, wurden durch Salzsäure zwei Theile Harnsäure, oder saurer harnsaurer Kalk niedergeschlagen. Die abfiltrirte und mit Ammoniak übersetzte Flüssigkeit, gab mit kleesaurem Ammoniak einen Theil kleesauren Kalk.

Um die Menge des Natrons zu bestimmen, welche in der Concretion mit der Harnsäure verbunden ist, setzte ich eine zur Trennung des Kalis hinrei-

chende Menge Weinsteinsäure zu, und glühte den Rückstand der verdampften Auflösung, um die andern Salze zu zerstören oder zu verjagen, und nur reines Kochsalz zu gewinnen. Der im Wasser aufgelöste Rückstand, gab kubische Krystalle von salzigem Geschmack, welche leicht für salzsaures Natron erkannt wurden, und an Gewicht zwei Theile betrugen.

Da man nun die Zusammensetzung der harnsauren Salze und insbesondere des harnsauren Natrons und Kalks nicht kennt, und es auch schwer ist, ohne die leicht zersetzbaren Bestandtheile der Concretion zu verändern, den Wassergehalt derselben ganz zu entfernen: so ist es wohl nicht möglich das Verhältniſs der Bestandtheile ganz genau zu ermitteln. Die folgende Angabe ist daher nur annähernd. Es bestehen demnach 12 Theile der Concretion aus

Wasser	1
thierischer Substanz	2
Harnsäure	2
Natron mit dieser Säure verbunden	2
Kalk ebenfalls	1
salzsaurem Natron	2
Verlust	2
	12.

Es scheint mir, als ob sich das salzsaure Natron in gröſserer Menge darin befinde, als ich sie aufgeführt habe.

IV.

Versuche über die Natur des Zibeth,

von

Boutron - Charlard)*

Der Zibeth ist eine halbflüssige, fettige Materie, von gelblicher Farbe, welche mit der Zeit in Braun übergeht; sie wird consistenter an der Luft, besitzt in Masse einen sehr starken unangenehmen Geruch, welcher aber bei geringen Mengen lieblich und angenehm wird, und ist das Erzeugniſs der Zibethkatze, Viverra Zibetha L., eines fleischfressenden Thieres der heiſsen Gegenden Afrikas und Asiens.

Der Zibeth ist in einer Tasche enthalten, welche sich zwischen dem After und den Zeugungstheilen befindet. Sowohl das männliche als das weibliche Thier sind damit versehen. In der von Cuvier (ménagerie du Muséum) entlehnten Beschreibung dieser Theile, drückt sich derselbe wie folgt aus.

„Die äuſsere Spalte führt in zwei Höhlungen, jede von der Gröſse einer Mandel; ihre innere Seite ist etwas rauch und mit mehreren Löchern versehen, von denen jedes in einen kleinen ovalen, einige Linien tiefen, Balg führt, dessen concave Oberfläche selbst wieder mehrere Poren enthält. Aus diesen Poren nun dringt der Zibeth, füllt den Balg an und dringt, wenn dieser gedrückt wird, in Gestalt kleiner wurmförmiger Körper in den groſsen Beutel. Alle diese

*) Aus dem Journ. de Pharm. B. 10. S. 537. übersetzt vom Dr. Meiſsner.

kleinen Bälge sind mit einer Haut umgeben, welche viel Blutgefäſse empfängt; diese ist wieder von einem Muskel bedeckt, der von dem Schaambein kommt und alle Bälge, so wie den ganzen Beutel, an welchem er sich befestigt, zusammen drücken kann. Auf diese Art entledigt sich das Thier des Ueberflusses seines Zibeths.

Von der Zeit an, wo der Zibeth ein Handelsartikel geworden, begnügt man sich nicht mehr das zu sammeln, was das Thier natürlich liefern kann, sondern wendet mechanische Mittel an, um sich eine gröſsere Menge zu verschaffen. Die Neger von Guinea und die Indier setzen zu diesem Zwecke das Thier in einen engen Käfig, worin es sich nicht drehen kann, sperren ihm die Beine von hinten, mittelst eines Stockes, der durch die Gitter des Käfigs geht, und bringen einen kleinen Löffel in den Beutel, mit welchem sie die inneren Theile vorsichtig abschaben; die Ausbeute thun sie in ein Gefäſs, welches sie sorgfältig verschlieſsen. Diese Operation verrichten sie zwei bis dreimal jede Woche. Je besser und ausgesuchter das Thier ernährt wird, desto mehr secernirt es von dieser kostbaren Substanz; rohes Fleisch, Vögel, Reis, Geflügel und hauptsächlich Fische sind die Speisen, welche es vorzuziehen scheint.

Die Holländer haben von der Leichtigkeit Nutzen gezogen, mit welcher das Thier sich an unsere gemäſsigten Gegenden gewöhnt, und sind allein in Besitz dieses Handels-Zweiges, welcher jedoch jetzt sehr beschränkt ist. Die Substanz selbst ist sehr der Verfälschung unterworfen; selbst die Neger schon sollen

eine fette Materie in den Beutel bringen, wo der Zibeth ausgesondert wird, damit diese den Geruch annehme und das Gewicht des theuern Zibeths vermehre. Sein Gebrauch ist jetzt sehr beschränkt; ehedem wandte man ihn in der Medicin als nervenstärkendes, reitzendes, krampfstillendes Mittel an, jetzt kaum mehr als zu den Wohlgerüchen.

Da ich Gelegenheit hatte mir Zibeth zu verschaffen, dessen Aechtheit mir verbürgt wurde, so glaubte ich die Gelegenheit benutzen zu müssen, um diese Substanz zu untersuchen, zumal da es schwer hält, sie unverändert zu erhalten. Die geringe Menge erlaubte mir aber nicht meine Versuche so zu vervielfachen, als ich gewünscht hätte, und ich mufs daher diese Prüfung vielmehr für eine Reihe von Versuchen, als für eine vollständige Zerlegung ausgeben.

1. Ein Schälchen mit Zibeth wurde 24 Stunden, bei 16 bis 18° R. Temperatur, unter eine Glasglocke gestellt; ein Streifen geröthetes Lackmuspapier, der am Gewölbe der Glocke befestigt war, hatte eine blaue Farbe angenommen.

2. Eine geringe Menge Zibeth wurde in eine kleine Retorte gebracht, welche mit einem Vorstofs versehen war, der in einen Ballon endigte. Nachdem die Retorte eine halbe Stunde der Wärme des Marienbades ausgesetzt war, zeigten sich in dem Vorstofse einige Tropfen einer nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit.

3. In einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel wurde Zibeth mit Schwefeläther übergossen, und dieser zum Kochen gebracht. Der Aether erschien nach dem Erkalten gelb gefärbt, und liefs eine unauf-

lösliche gelbe Substanz fallen. Nach dem Filtriren zeigte er sich bei der Destillation aus einem kleinen Glaskolben, ungefärbt und nur schwach nach Zibeth riechend.

Der Rückstand der Destillation wurde noch warm in ein Porzellanschälchen ausgegossen und der Luft ausgesetzt, wo sich der dabei noch befindliche Aether verflüchtigte und eine halbflüssige, röthlichgelbe Materie von unerträglichem Geruch zurückliefs, welcher in Masse dem des Koths sehr nahe kam. Sie war zum Theil im Alkohol auflöslich, dagegen wenig oder gar nicht im Wasser; die Alkalien verwandelten sie fast gänzlich in eine Seife, welche im Wasser auflöslich war, auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aber die fette Substanz fallen liefs. Wie wir weiter unten zeigen werden, besteht sie aus einer flüssigen und festen fetten Materie.

Der im Aether unauflösliche, auf dem Filter gebliebene Theil, wurde in der Wärme, mit Ausnahme einiger Haare und fremder Beimengungen, von Aetzkaliauflösung völlig aufgenommen. Aus der filtrirten Flüssigkeit schlug Salpetersäure Flocken nieder, welche getrocknet beim Verbrennen einen starken thierischen Geruch ausstiefsen. Wurde geröthetes Lackmuspapier an die Oeffnung der Verbrennungsröhre gehalten, so nahm es bald eine blaue Farbe an.

4. Bei der gewöhnlichen Temperatur schien absoluter Alkohol wenig auf den Zibeth einzuwirken; wurde aber eine lange Maceration und Wärme angewandt, so löste er sich gänzlich auf und hinterliefs nur Sand und Haare. Die kochend heifs filtrirte

Auflösung hatte nach 48 Stunden auf der ganzen Fläche des Schälchens, welche von der Flüssigkeit berührt wurde, eine weifsliche, weiche, zwischen den Fingern zergehende, auf Papier einen Fettfleck hinterlassende Materie abgesetzt, welche alle Eigenschaften eines Fettes besafs *).

Die über dieser Substanz befindliche Flüssigkeit ging ganz klar durch das Filter; sie zeigte eine dunkelgelbe Farbe und einen durchdringenden Geruch; liefs man einige Tropfen in Wasser fallen, so wurde es, wie von den Harzen, milchweifs. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit, blieb eine orangengelbe, halbflüssige, starkriechende Substanz.

Diese Materie, welche aus einem Harze und flüssigem Fett zusammengesetzt zu seyn schien, wurde in der Wärme mit durch 2 Theile Wasser verdünnter Salzsäure behandelt, und nach einigen Minuten Kochen die saure Flüssigkeit filtrirt, wo das Fett auf dem Filter blieb. Als man die Säure mit Alkali sättigte, fielen sogleich kleine Flocken nieder, welche die Natur eines Harzes besafsen.

5. Um nun die Produkte kennen zu lernen, welche der Zibeth bei der Destillation liefert, wurde derselbe mit Wasser in einer kleinen Retorte gekocht. Die übergegangene Flüssigkeit erschien milchig und mit einigen Tropfen eines gelblichweissen, starken Zibeth-Geruch, so wie erwärmenden und scharfen Geschmack besitzenden flüchtigen Oels

*) Da man dieses feste Fett auch bei Behandlung des Zibeths mit Aether erhielt, so ist es wahrscheinlich, dafs diese Flüssigkeit eine gröfsere auflösende Kraft für die fetten Substanzen besitzt als der Alkohol.

bedeckt. Der Rückstand in der Retorte war gelb gefärbt. Er wurde nach dem Erkalten filtrirt und die durchgelaufene Flüssigkeit gelinde verdampft, wo eine bräunlichgelbe Substanz von schwachem Zibeth-Geruch hinterblieb, welche man, zur Trennung des Fettes und Harzes, mit absolutem Alkohol digerirte. Dieser färbte sich nur sehr schwach und nahm etwas Riechstoff auf. Die zurückgebliebene Substanz war nun sehr auflöslich im Wasser geworden; die Alkalien zeigten eine starke Einwirkung, und die basischen Salze bildeten mit ihr gelbe Niederschläge, wobei sie die Flüssigkeit ganz entfärbten.

6. Zuletzt wurde der Zibeth in einem Silbertiegel eingeäschert und, nach Zerstörung der voluminösen Kohle, die Asche mit warmen Wasser ausgelaugt; der Auszug färbte den Veilchensaft grün und das geröthete Lackmuspapier blau, brauste mit Säure auf, gab mit salpetersaurem Baryt einen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag, und mit salzsaurem Platin eine geringe Menge des dreifachen Salzes. Der im kochenden Wasser unauflösliche Rückstand, löste sich schon in der Kälte in verdünnter Salzsäure vollständig auf; auf Zusatz von Ammoniak entstand ein gelblich weisser Niederschlag; bernsteinsaures Ammoniak so wie blausaures Eisenkali zeigten die Gegenwart des Eisens.

Nach dem Angeführten besteht also der Zibeth aus

1) freiem Ammoniak,
2) einem festen und flüssigen Fett (Stearin, Elaïn.),
3) Schleim,
4) Harz,
5) flüchtigem Oel,

6) gelben Farbestoff,
7) kohlensaurem und schwefelsaurem Kali,
8) phosphorsaurem Kalk und Eisen.

Da der Zibeth auf gleiche Art entsteht wie das Bibergeil, so wurde ich bewogen denselben auf Benzoesäure zu prüfen. Freie Säure konnte nicht gut gegenwärtig seyn, da sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur Ammoniak aus ihm entwickelte, wohl aber ein basisches benzoesaures Salz; ich erhielt jedoch in mehreren Versuchen kein genügendes Resultat, so dafs ich glauben mufs, es ist entweder keine Benzoesäure darin enthalten, oder in so geringer Menge, dafs sie den Prüfungen entgeht.

V.

Ueber die Gegenwart des Quecksilbers in dem Harn Syphilitischer, welche der Quecksilber-Kur unterworfen wurden,

von

Dr. Cantu. *)

Sechzig Pfund Harn syphilitischer Kranken, welche Quecksilber-Einreibungen bekamen, wurden in kurzer Zeit alkalisch, und gaben einen starken Niederschlag, den man mittelst eines Filters trennte. Die Flüssigkeit zeigte bei verschiedenen Prüfungen keinen Quecksilber-Gehalt.

Der Niederschlag wurde mit einem gleichen Gewicht kohlensauren Kali's, Kohlenpulver und Wasser zu einem Teig angerührt und allmählig in

*) Aus den Ann. de Chim. et de Phys. B. 27. S. 335. übersetzt vom Dr. Meifsner.

einer Glasretorte bis zum Rothglühen erhitzt, deren Hals in einen mit Wasser angefüllten Recipienten mündete. Nach beendigter Operation fand man am Boden des Recipienten einen pulverförmigen Niederschlag, welcher getrocknet, schon beim blofsen Drücken, Quecksilber-Kügelchen lieferte, deren Menge sich auf mehr als 20 Gran zu belaufen schien. In dem Halse der Retorte befand sich auch eine beträchtliche Anzahl solcher Kügelchen. (Mém. de Turin XXIX. 228).

VI.

Ueber die Zusammensetzung der falschen Membranen,

von

J. L. Lassaigne. *)

In vielen krankhaften Zuständen findet man auf der Oberfläche der serosen - oder Schleimhäute Productionen, welche die meiste Zeit mit ihnen zusammenhängen, und denen man den Namen falsche Membranen gegeben hat. In der Regel sind sie das Resultat einer Entzündung dieser Gewebe, sie sei nun durch Krankheit oder eine andere reitzend einwirkende Ursache erzeugt. Wie es den Physiologen bekannt ist, kann man sie nach Willkühr, durch Injection einer wirksamen Substanz, welche eine Entzündung der Membranen hervorruft, bei einem Thiere bilden.

Wenn auch den Aerzten alle zur Bildung, Fortwachsung und Organisation dieser falschen Membra-

*) Aus dem Journ. de Chim. medic. B. 1. S. 68. übersetzt vom Dr. Meifsner.

nen nöthigen Bedingungen bekannt sind, so ist dieses nicht der Fall in Hinsicht ihrer chemischen Zusammensetzung; denn ihre Natur ist noch nicht genau erforscht. Bichat betrachtet sie in seiner Anatomie générale als aus geronnenem Eiweißsstoff bestehend; da dieser berühmte Anatom seine Meinung aber durch keine Versuche unterstützt, so wird es interessant seyn, diese Krankheits-Productionen der Zerlegung zu unterwerfen, um ihre Natur kennen zu lernen, und gleichsam ihre Bildung durch besser unterstützte Thatsachen erklären zu können. Auf Einladung des Herrn Dupuy, Professor an der Schule zu Alfort, hierüber Versuche anzustellen, beeile ich mich seine Anfrage zu beantworten.

Die Zerlegung wurde mit falschen Membranen angestellt, welche auf der Pleura eines Pferdes entstanden waren, dem man eine Auflösung von 2 Gros Sauerkleesäure in dem Thorax gespritzt hatte, und dabei zugleich die sich darin ergossen habende serose Flüssigkeit der Prüfung unterworfen.

1) Die Substanz dieser Membran erschien halb durchsichtig, entfernt gelblich weiſs und löste sich in Streifen los, welche eine gewisse Elasticität besaſsen.

2) Bei der Maceration in kaltem Wasser verminderte sich ihr Volum, sie entfärbte sich und bekam das Ansehen einer wahren Membran. Das Wasser enthielt eine thierische Substanz aufgelöst, welche auf Zusatz von Säuren, Alkohol und durch Wärme gerann. Es wäre demnach kein Zweifel,

dafs der im Wasser auflösliche Theil der falschen Membranen, aus Eiweifsstoff besteht.

3) Wurde ein Theil dieser Membran auf einem seidenen Siebe gewaschen, so zertheilt sie sich, durch das Reiben und den Wasserstrom, welcher den auflöslichen Eiweifsstoff fortnimmt, leicht in eine weifse, faserige, vor dem Zerreifsen etwas elastische Materie, welche in ihren physischen Eigenschaften mit dem Faserstoff des Bluts nahe übereinkommt. Sie ist nämlich unauflöslich in kochendem Wasser, wenn sie auch lange damit in Berührung gelassen wird; Alkohol verhält sich eben so und löst nur eine geringe Menge einer fetten Substanz auf, wie es auch beim Faserstoff geschieht. Ihr eigentliches Auflösungsmittel ist die verdünnte Essigsäure, welche sie vor der Auflösung in eine durchsichtige Gallerte verwandelt, die bei gelinder Wärme verschwindet. In dieser Auflösung erzeugen Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und die Alkalien weifse Flocken; blausaures Eisenkali bildet einen halb durchsichtigen, flockigen Niederschlag, wie es bei einer Auflösung des Faserstoffs in derselben Säure geschieht.

Man sieht also aus diesen Versuchen, dafs unsere Substanz ganz mit dem Faserstoff übereinstimmt.

4) Die gesammelte serose Flüssigkeit besafs eine gelbe, etwas ins röthliche fallende Farbe; das geröthete Lackmuspapier wurde von ihr sogleich blau gefärbt; in der Wärme coagulirte sie fast völlig zu einer gelblichen Masse, gleich dem Blutserum. Die Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure erzeugten in ihr häufige, flockige, im Wasser unauflösliche

Niederschläge; dagegen wurde sie in keinem Verhältnisse von der Essig- und Phosphorsäure getrübt.

Der Rückstand der Verdampfung eines Theils dieser Flüssigkeit, wurde in einem Platintiegel eingeäschert; die mit Wasser und Salzsäure behandelte Asche gab viel salzsaures Natron, kohlensäuerliches Kali und Natron, phosphorsauren Kalk und Spuren von Eisenoxyd.

Das Resultat dieser Versuche zeigt nun offenbar die Aehnlichkeit dieser Flüssigkeit mit dem Blutserum.

VII.

Analyse eines Steins, welcher aus der Harnröhre eines Schweins geschnitten worden war;

vom

Hofrath und Ritter Wurzer in Marburg *).

Diese Concretion, welche ich abermals der Güte meines Freundes, des Herrn Med. Raths Schneider in Fulda, verdanke, war im Julius 1824. in Fulda aus der Harnröhre eines männlichen, verschnittenen, noch nicht ein Jahr alten Schweins, dicht

*) Diese von dem, um unsere Wissenschaft so verdienten, Verfasser eingesandte Analyse reiht sich an die Reihe ähnlicher von ihm unternommener Analysen an. Kaum nöthig wird es seyn in der letzten, hier mitgetheilten (B. XII. S. 256.) einen Druckfehler zu berichtigen, der jedem in das Auge fällt, indem Z. 11. statt 0,97. offenbar zu lesen ist 97,0.

d. H.

an dem Ausgange derselben, wo er fast nach dem Nabel zu eingeklemmt und verwachsen war, geschnitten worden. Das Schwein war bedeutend leichter, als sein Bruder gleichen Alters, welcher mit ihm geschlachtet wurde und hatte eine sehr kleine Harnblase.

Der Stein hatte die Gröſse und Gestalt eines kleinen Vogeleises. Er wog 91 Gran (N. Med. Gew.) Sein specifisches Gewicht betrug, bei 9,25° R. und 27 Z. 9 Lin. Barometerhöhe, 1,964. Er war von einer dünnen weiſsgrauen Rinde überzogen und bot, zerschlagen, eine schöne concentrisch-strahlige und concentrisch-schalige Krystallisation dar.

1. Vor dem Löthrohre erhitzt, wurde ein Stück desselben bald bräunlich, dann schwarz und endlich wieder weiſs.

Während der Erhitzung war das sich entwickelnde Ammoniak nicht zu verkennen.

2. 100 Theile dieser Substanz, im Wasserbade, bis zur Entfernung alles Wassers erhitzt, verloren 43,573.

3. Das Pulver dieses Steins mit destillirtem Wasser ausgekocht, die abgegossene Flüssigkeit filtrirt und abgedunstet, gab einen Rückstand, welcher urinös roch, und, wieder aufgelöst (nach der Trennung des Schleims)

a) mit salpetersaurem Silber schnell getrübt wurde, und

b) sich durch salpetersauren Baryt nicht veränderte.

c) Mit einer neutralen Lösung von salzsaurem

Platin entstand in der Solution — aber erst nach einigen Stunden, woran die bedeutende Verdünnung Schuld war, — das bekannte röthliche Kaliplatinsalz. Nach 24 Stunden nahm dessen Menge nicht mehr zu.

Nach frühern von mir angestellten und wiederholten Versuchen (welche demnach von jenen Wollastons*) und Marcet's abweichen) sind 100 Theile dieses Doppelsalzes = 29,6 salzsaurem Kali. Da ich nun aus 100 Theilen dieses ausgekochten Steins 8,868 Kaliplatinsalz erhielt: so zeigten diese 2,625 salzsaures Kali an (es versteht sich, daſs das aufgelöstgebliebene Doppelsalz mit in Rechnung gebracht wurde.)

4. Etwas von der gepulverten Concretion mit Aetzkalilauge erhitzt, filtrirt und mit Essigsäure bis zum Ueberschusse versetzt, gab weder Niederschlag noch Trübung; der Stein enthielt also keine Harnsäure.

5. Der Rückstand von 3. mit Kali so lange geschüttelt, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmen lieſs, filtrirt, mit Salzsäure gesättigt, mit Ammonium bis zum Ueberschusse und dann mit einer Solution von salzsaurem Kalk versetzt, gab phosphorsauren Kalk zum Niederschlag.

6. Das Pulver dieser Concretion löste sich leicht (und ohne Entwickelung der Kohlensäure) in verdünnter Salzsäure auf. Durch Ammoniak schlug ich phosphorsaures Kalk-Ammoniak daraus nieder

*) Annales de Chemie 1819. Nov. 318. hieraus in Schweiggers und Meineckes Journal. XXVIII. 86. Gilberts Annalen XXXIII. 158.

und verwandelte dasselbe durch eine halbstündige Rothglühehitze in phosphorsauren Kalk.

7. Aus einer Solution dieses Steinpulvers in Salzsäure schlug blausaures Eisenoxydkali (Hydrocyanas kalicoferricus) sogleich Berlinerblau nieder. Diese Concretion enthält demnach Eisen und zwar als Oxydul!

Der untersuchte Stein bestand aus:

Phosphorsaurem Kalk-Ammoniak . . .	51,787
Salzsaurem Kali	2,625
Eisenoxydul	0,169
Urinösriechendem Schleime	1,648
Wasser	43,573
	99,802
Verlust	0,198

Diese Concretion, obschon sie, hinsichtlich der Form und andern physischen Eigenschaften, von dem Schweinblasenstein, welchen mein verdienstvoller Freund, Herr Hofrath Brandes *), analysirt hat, sehr verschieden ist, kömmt dennoch hinsichtlich der Bestandtheile und selbst ihres Mengeverhältnisses, jenem Steine sehr nahe. Nur enthält diese Concretion salzsaures Kali — was, meines Wissens, in ähnlichen Dingen bis jetzt noch nicht gefunden wurde — und Eisenoxydul!

*) Schweiggers und Meineckes Journal f. Chemie u. Phys. B. XXXIII. S. 334.

VIII.

Ueber die Wirkungen der Blausäure im Oele der bittern Mandeln, in Vergleich zur künstlich gewonnenen Blausäure;

von

M. J. Bluff. *)

Nach den Versuchen von Herrn Vogel (in Schweiggers Journal für Chemie und Physik) ergab es sich, daſs selbst das von aller Blausäure gereinigte Oel der bittern Mandeln, dennoch nachtheilig auf den thierischen Organismus wirke. Dagegen hat Herr Stange (in Buchers Repertorium für die Pharmacie Band XVI. Heft 1.) gefunden, daſs völlig von Blausäure gereinigtes bittere Mandelöl sowohl innerlich gegeben, als in Wunden gebracht, fast unwirksam war; indem es nur geringen Schlaf hervorbrachte, wogegen 2 Tropfen gewöhnlichen bittern Mandelöls nach 2 Minuten Kaninchen tödteten.

Indeſs hat weder Herr Vogel noch Herr Stange den eigentlichen Gehalt an wahrer Blausäure im angewandten Oele der bittern Mandeln näher angegeben, welches doch bei der so verschiedenartigen

*) Diese Abhandl. wurde vom Hrn. Prof. Bischof in Bonn, welcher den Hrn. Verf. als einen seiner fleiſsigsten vormaligen Zuhörer rühmt, für dessen Genauigkeit er bürgen könne, zur Bekanntmachung mitgetheilt und sie reiht sich zweckmäſsig an diese Reihe von Abhandlungen über Anwendung der Chemie auf das Organische, und bietet einige in medicinischer Beziehung zu beachtende Gesichtspunkte dar.

d. H.

Modification dieses Oels, welche leicht Statt finden konnte, wohl nicht völlig ohne Einfluſs seyn mochte. Ein durch Versuche ausgemitteltes vergleichendes Resultat der Wirkung von gleicher Quantität wahrer Blausäure im bittern Mandelöle und der gewöhnlichen Blausäure, mag daher nicht als ein völlig fruchtloser Versuch angesehen werden, die Kenntniſs dieses so tödtlichen Giftes in etwas zu bereichern.

Gewöhnliche Blausäure und frisch gewonnenes Oel von bittern Mandeln wurden beide mit so viel Alkohol versetzt, daſs sich in jedesmal 5 Tropfen dieser Flüssigkeit 1 Gran wahrer Blausäure befand; und nun wurden folgende Versuche angestellt:

1. Einem übrigens gesunden, etwa 8 Wochen alten, Hunde wurden 2 Tropfen obiger Mischung von gewöhnlicher Blausäure und Alkohol eingegeben, und es zeigten sich nicht die geringsten Wirkungen auſser einem nach 2 Stunden eintretenden Schlaf, der jedoch nicht lange andauerte und worauf sich der Hund wieder völlig munter und wohl, wie vor dem Versuche, befand.

2. Derselbe Hund erhielt einige Tage später 2 Tropfen obiger Mischung von bitterm Mandelöle und Alkohol, worauf er sich still hinlegte. Er hatte vorher 97 Herzschläge in der Minute; nach einigen Augenblicken zeigten sich Respirations-Beschwerden und heftige Bewegungen in den hintern Extremitäten, er wimmerte und hatte jetzt 140 Herzschläge in einer Minute. Es erfolgte ein gewaltsames Aufspringen und nach 2 Minuten Erbrechen; dann legte er sich auf die Bauchseite, die Vorderpfoten an sich gelagert, die hintern krampfhaft ausgestreckt. Nach

5 Minuten Erbrechen. Nach 10 Minuten richtete er sich auf, stofsweise Erbrechen und Entleerung des Darmcanals; er zitterte am ganzen Leib und hatte 170 Herzschläge. Nach 15 Minuten nochmaliges Erbrechen mit sehr grofser Anstrengung. Er drehte sich vom Lichte weg und schlofs die Augen, wenn man ihn mit Gewalt dahin richtete. — (Ich habe diefs schon früher einmal bei anderweitigen Versuchen mit Blausäure beobachtet, und hielt es für Lichtscheu, — der vorliegende Fall scheint es zu bestätigen.) — Er zitterte und wimmerte fort. Die Haare des ganzen Körpers waren struppig abstehend und der Hund wankte, wie ein Betrunkener, von einer Seite zur andern. Nach 20 Minuten Entleerung von Harn, welcher jedoch keine Reaction auf schwefelsaure Eisenauflösung zeigte. Nach 25 Minuten legte er sich auf die linke Seite hin und schlief ein; nach einer Stunde war er wieder völlig munter, und frafs die vorgelegten Speisen sehr hastig.

3. Demselben Hunde wurden nach 3 Tagen 5 gtt. der beim ersten Versuch gebrauchten Mischung gegeben, und es zeigten sich ebenfalls, aufser einigem Schlaf, nicht die geringsten Wirkungen.

4. Fünf Tage später erhielt derselbe Hund 5 gtt. der Mandelölmischung. Nach 2 Minuten wurde er dick und aufgetrieben, er legte sich ruhig hin und es erfolgte ein heftiges Erbrechen. Er hatte 160 Herzschläge in der Minute und wimmerte in einem fort. Nochmaliges Erbrechen und dieselben Erscheinungen wie im 2ten Versuche, nur stärker und länger andauernd. Er schlief, nachdem er 3 Stunden lang unter fortwährendem Erbrechen und

sehr heftigen Krämpfen in den hintern Extremitäten, auf der linken Seite gelegen hatte, endlich ein, und erwachte erst nach 9 Stunden, war dann aber völlig munter wie vorher. —

5. Einem 6 Wochen alten Kaninchen wurden 2 gtt. derselben Mischung, welche im ersten Versuche gebraucht worden war, auf die Nase gebracht, ohne dafs sich aufser einigem Schlaf die geringste Wirkung gezeigt hätte.

6. Nach einigen Tagen wurden 2 gtt. der Mischung, welche bei 2. gebraucht worden war, auf die Nasenspitze gebracht. Nach einigen Augenblicken zeigten sich Respirations - Beschwerden. Das Thier hatte vorher 150 Athemzüge, jezt nur 90 in der Minute. Der ganze Körper ward aufgetrieben und die hintern Extremitäten streckte es eben so krampfhaft aus, wie der Hund im Versuche No. 2. Nach 4 Stunden war das Thier wieder wohl.

7. Demselben Kaninchen wurden jezt 3 Tage später 5 gtt. der bei 1. gebrauchten Mischung auf die Nasenspitze gebracht, ohne dafs sich eine Wirkung gezeigt hätte.

8. Nach 2½ Tagen wurden 5 gtt. der Mandelöl-Mischung auf die Nase getröpfelt. Im Ganzen erfolgten dieselben Erscheinungen wie bei Nro. 6.; nur zeigte sich heftige Neigung zum Erbrechen, Zittern des ganzen Körpers, und nur 60 Athemzüge in der Minute. Das Thier schlief ein, und erwachte nach 10 Stunden, doch noch betäubt; erst 17 Stunden nach dem Anfange des Versuchs befand es sich wieder völlig munter.

Aus diesen Versuchen giebt sich zuförderst die durchscheinende Wirkung der Blausäure auf den untern Theil des Rückenmarks zu erkennen. — Da die Auffassung der Haupt-Erscheinungen durch die Menge von begleitenden Neben-Umständen nur erschwert wird, so wurde immer mit den möglichst kleinsten Dosen experimentirt; und es ergiebt sich nun als sicheres Resultat:

Dafs die wahre Blausäure im Oele der bittern Mandeln ungleich kräftiger wirksam sey, als sie es in gleicher Quantität von gewöhnlich angewandter künstlich gewonnener Blausäure ist. Bei Hunden und Kaninchen zeigten sich selbst nach 1 Gran solcher wahren Blausäure in der gewöhnlichen Blausäure enthalten keine Wirkungen, dagegen sich nach $\frac{3}{7}$ Gran solcher Blausäure im bittern Mandelöle enthalten, schon auffallende Erscheinungen darboten. Diese heftigere Wirksamkeit ist wohl dem festen Gebundenseyn der Blausäure ans Oel zuzuschreiben, da sich aus den Versuchen des Hr. Stange ergiebt, dafs Blausäure im Oele der bittern Mandeln, selbst wenn 6 gtt. dieses Oels drei Monate lang an der Luft gestanden hatten, noch nicht völlig verflüchtigt waren. *)

*) Zweckmäfsig mag es seyn bei dieser Gelegenheit des von J. Murray im Edingb. philos. Jour. N. XVIII. geprüften Gegenmittels gegen Vergiftung mit Blausäure zu gedenken, nämlich des Ammoniaks. Auch Murray experimentirte mit Thieren und stellte ein Kaninchen, das mit Blausäure vergiftet war, durch flüchtiges Ammoniak, womit er einen Schwamm getränkt hatte, schnell wieder her. Wenige Tropfen Ammoniak auf den Kopf eines durch Blausäure vergifteten schon dem Tode nahen Frosches gebracht, stellten diesen wieder her. Murray machte aber auch mit sich selbst einen Versuch, indem er etwas Blausäure einnahm und den dadurch entstehenden betäubenden Kopfschmerz mit Ammoniak vertrieb, womit er sich die Stirn bestrich und dessen Dämpfe er einathmete. d. H.

Amerikanische Mineral-Analysen.

I.

Beschreibung und Zerlegung eines neuen Minerals, des Sillimanits,

von

*Georg T. Bowen.**)

(Vorgelesen in der naturforschenden Gesellschaft zu Philadelphia am 6. April 1824.)

Das Mineral, welches den Gegenstand dieser Untersuchung ausmacht, wurde im Sommer 1817 bei Saybrook, in Connecticut, aufgefunden, und einige Exemplare von dem Dr. McClellan in dem Kabinet des Yale College niedergelegt.

Damals war man über die wahre Beschaffenheit des Fossils noch in Zweifel; verschiedene Exemplare desselben wurden jedoch von einigen Mineralogen für Anthophyllit gehalten, unter welchem Namen es auch in der letzten Ausgabe der Mineralogie des Professor Cleaveland aufgeführt ist. Auch nach Europa sind zu verschiedenen Zeiten viele Exemplare an Mineralogen geschickt worden, welche darüber eine gleiche Meinung geäufsert haben.

Ich lernte dieses Fossil erst im Winter 1821 kennen, als ich in dem Laboratorio des Professor

---

*) Aus Silliman's Amer. Journ. B. 8. S. 113. übersetzt vom Dr. Meifsner.

Silliman arbeitete, und unternahm hier, auf sein Ersuchen, die Zerlegung desselben. Ich mufste jedoch New Haven verlassen, ehe die Untersuchung vollendet war, und hatte erst jetzt wieder Gelegenheit den Gegenstand aufzunehmen.

Seit der Zeit, wo die Untersuchung dieses Fossils von mir angefangen wurde, hat Dr. T. D. Porter zu New Haven eine Beschreibung der äufseren Kennzeichen desselben geliefert, und vermuthet, dafs es neu sei; da aber seine grofse Uebereinstimmung mit dem Anthophyllit nachgewiesen wurde, und Porters Beschreibung von keiner Analyse begleitet war, so blieb man doch immer noch über seine eigentliche Natur in Ungewifsheit. Aus diesem Grunde ward die Beschreibung auch nicht öffentlich bekannt gemacht.

Nachdem ich nun eine kurze Geschichte des Minerals gegeben habe, will ich zu den Resultaten der Untersuchung übergehen, und dann die Gründe anführen, warum ich es für eine neue Species halte.

Beschreibung.

Die Farbe ist dunkelgrau ins Nelkenbraune.

Es findet sich krystallisirt in rhomboidalen Prismen mit Winkeln von beinah 106° 20′ und 73° 70′; die Neigung der Grundfläche gegen die Axe des Prisma beträgt 113°. Es läfst sich nur parallel der längern Diagonale des Prisma theilen. Die Seiten und Ecken der Krystalle sind häufig zugerundet.

Es ist härter wie Quarz; selbst der Topas wurde von einigen Stücken geritzt. In dünnen Frag-

menten und an den Kanten ist es durchscheinend; ferner spröde und leicht in Pulver zu verwandeln.

In der Richtung der längeren Diagonale ist der Bruch blätterig, von funkelndem Glanze; der Querbruch ist uneben und splitterig.

Es wird weder durch Reibung nach Erwärmung elektrisch, und verräth auch keine Anzeigen von Magnetismus, wenn man es nach Hauy's Methode behandelt.

Sein specifisches Gewicht beträgt 3,410.

Vor dem Löthrohr schmilzt es weder für sich, noch mit Borax.

Von der Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure wird das Pulver selbst in der Wärme nicht angegriffen.

Dieses Fossil findet sich bei Saybrook in Connecticut, in einer Quarz-Ader, welche durch Gneis setzt, wie ich erfahren habe, in ziemlich beträchtlicher Menge.

Zerlegung.

A. 3 Grammen Steinpulver wurden $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Platintiegel geglüht; es hatte seine Farbe nicht verändert und wog 2,985 Grm. Der Verlust an Feuchtigkeit betrug also 0,015, oder 0,50 pCt.

B. Der calinicirte Rückstand wurde jetzt mit 3 Theilen Aetzkali in einem Silbertiegel eine Stunde lang geglüht, die hellbraune Masse mit Salzsäure im Ueberschuſs behandelt und zur Trockne abgeraucht; hierauf durch salzsaures Wasser aufgeweicht und auf ein Filter gebracht. Die gewaschene und geglühte Kieselerde wog 1,293 Grm. oder 43 pCt.

C. Die salzsaure Auflösung ward nun kochend mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, der wohlausgewaschene Niederschlag, zur Trennung der Thonerde, öfters mit Aetzkali behandelt, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersetzt, und kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse zugefügt. Die gefällte, gewaschene und calcinirte Thonerde wog 1,626 Grm. oder 54,310 pCt.

D. Der nach der Behandlung mit Kali gebliebene braune Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst, die hervorstechende Säure durch Kali neutralisirt und Schwefelkali zugesetzt; alsdann der schwarze Niederschlag zur Verjagung des Schwefels geglüht, mit Salpetersäure behandelt und calcinirt. Das Eisenoxyd wog 0,62 Grm. oder 2 pCt.

E. Die vom Eisen getrennte Flüssigkeit gab auf Zusatz von sauerkleesaurem Ammoniak, so wie phosphorsaurem Natron und Ammoniak, weder einen Kalk-, noch Bittererde-Gehalt zu erkennen.

Nach dieser Zerlegung bestände das Fossil also in 100 Theilen aus:

Wasser . . .	0,510 . .	Sauerstoff.
Kieselerde .	43,000 . .	21,629
Thonerde .	54,210 . .	25,315.
Eisenoxyd .	2,000	
	99,720.	

Zur Bestätigung dieses Resultats, wurde die Zerlegung nochmals mit einigen Abänderungen unternommen. Nach der Bestimmung des Verlusts beim Glühen und Trennung der Kieselerde, wurde die salzsaure Auflösung mit Kali gesättigt und das Eisen nebst der Thonerde mittelst Schwefelkali's

gefällt. Beide Bestandtheile trennte ich nachher durch Aetzkali von einander. Die Prüfung auf Kalk- und Bittererde fiel wie oben aus. Drei auf diese Art veranstaltete Zerlegungen stimmten sehr nahe unter einander, und gaben folgendes Resultat:

Wasser . .	0,510 . .	Sauerstoff.
Kieselerde . .	42,666 . .	21,460
Thonerde .	54,111 . .	25,270.
Eisenoxyd .	1,999	
	99,286.	

Das Fossil wäre also ein Thonerdesilicat mit etwas beigemengtem Eisenoxyd, und die mineralogische Formel CS.

Im Aeufseren kommt es nahe mit dem Anthophyllit überein; die Zerlegung beweiset jedoch, dafs es völlig davon verschieden ist. In Hinsicht der chemischen Zusammensetzung nähert es sich dem Nephelin, doch ist dieser weicher, schmelzbar, und von abweichender Krystallisation, da seine primitive Form ein sechsseitiges Prisma ist.

Zufolge der vorhergehenden Versuche mufs man daher dieses Mineral für neu ansehen, und ich schlage für dasselbe den Namen Sillimanit vor, zu Ehren des Professor Silliman am Yale College.

II.

Zerlegung eines Kieselkupfer-Hydrads von New-Jersey,

von

*George T. Bowen.**)

(Vorgelesen in der naturforschenden Gesellschaft zu Philadelphia den 2. März 1824.)

Dieses Fossil ist in einer Kupfergrube des Herrn J. Camaans zu Somerville, New-Jersey, gefunden worden. Es bildet den Ueberzug des eisenfarbigen Kupfererzes, und ist von gediegenem Kupfer, grauem Malachit, krystallisirtem Rothkupfererze und gediegenem Silber begleitet. Einige Mineralogen haben es für ein phosphorsaures Kupfererz gehalten; die nachstehenden Versuche widerlegen jedoch diese Meinung.

Es ist bläulich-grün von Farbe, als Pulver hell blau; derb und undurchsichtig; der Bruch ist muschlich und matt; es ist spröde und läfst sich mit dem Messer leicht ritzen; sein specifisches Gewicht ist 2,159. Vor dem Löthrohre wird es schwarz, schmilzt aber nicht für sich; mit Borax dagegen giebt es ein hellgrünes Glas, und mit Soda Kügelchen von metallischem Kupfer. Salpetersäure löst einen Theil ohne Aufbrausen auf und bildet eine blaue Flüssigkeit.

Zerlegung.

A. Zwei Grammen sorgfältig von dem kohlensauren Kupfer gereinigtes Fossil wurden fein pulverisirt und eine halbe Stunde in einem Platintiegel

*) Aus Silliman. Amer. Journ. B. 8. S. 118. übersetzt vom Dr. Meifsner.

roth geglüht. Das Pulver war schwarz geworden, und hatte 0,340 oder 17 pCt. am Gewichte verloren.

B. Der Rückstand wurde mit dem dreifachen Gewichte krystallisirten kohlensauren Kali geschmolzen, die schwärzliche Masse mit überschüssiger Salzsäure behandelt, die Flüssigkeit zur Trockne abgeraucht, und mit salzsaurem Wasser aufgeweicht. Die getrennte Kieselerde wog geglüht 0,745 Grm. oder 37,250 pCt.

C. Der salzsauren Auflösung wurde Aetzkali im Ueberschusse zugesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen gebracht. Der Niederschlag wog, nach dem Auswaschen und Glühen, 0,903 Grm. und gab sich als reines Kupfer-Peroxyd zu erkennen.

D. Um mich nun zu überzeugen, ob das Fossil Phosphorsäure enthalte, löste ich einen Antheil in Salpetersäure auf, fällte mit Aetzkali und versetzte die alkalische Flüssigkeit mit etwas überschüssiger Essigsäure. Ein Zusatz von salpetersaurem Blei gab keine Anzeige von der Gegenwart dieser Säure.

Hiernach bestehen nun 100 Theile dieses Fossils aus

Wasser . . .	17,000	enthalten	15,119	Sauerstoff
Kieselerde .	37,250	—	18,736	—
Kupferoxyd .	45,175	—	9,011	—
	99,425.			

Unser Fossil ist demnach ein Bisilicat des Kupfers mit Wasser, und die mineralogische Formel $CS^2 + Aq$.

Anmerk. des Uebersetzers. So viel mir bekannt hat John zuerst das Kieselkupfer entdeckt, und schon im Jahre 1810 (chemische Unter-

suchungen mineral. vegetab. und animal. Substanzen B. I. S. 252.) eine Beschreibung und Zerlegung desselben bekannt gemacht. Nach ihm besteht es aus

metallischem Kupfer .	37,80
Sauerstoff	8,00
Kieselerde	29,00
schwefelsaurem Kalke	3,00
Wasser	21,80
	99,60.

Als den Fundort desselben giebt er Sibirien an, hat es jedoch mehrere Jahre nacher auch auf Lava des Aetna, auf dem quarzigen Ganggestein der Murizi-Zinnzeche zu Joachimsthal in Böhmen, zu Rheinbreitbach und an vielen anderen Orten gefunden (s. d. o. a. U. B. 5. S. 324.)

Berzelius (d. Anw. des Löthr. S. 166.) führt es unter dem Namen Kieselmalachit auf, und giebt dafür die chemische Formel $\dot{C}u^3 \dddot{S}i^2 + 12$ Aq.

III.

Bericht über einige mit dem Platin gemachte Versuche, und ein neues Verfahren, das Palladium und Rhodium von diesem Metalle zu trennen;

von

Joseph Cloud.

(Trans. of the Amer. Phil. Soc. Vol. I. Neue Reihe S. 161. *)

Herr Cloud trennt zuerst den gröfsten Theil des

*) Aus Ferussac's Bulletin des sciences mathematiques, physiques et chimiques, Mai 1824. S. 313., übersetzt von A. W. Schumann, Mitgliede des physik. Seminars zu Halle.

eisenhaltigen Sandes durch den Magnet, läfst dann die rohen Platinakörner mit Königswasser, das aus gleichen Theilen der beiden Säuren zusammengesetzt ist, so lange sieden, bis dieses nicht mehr darauf einwirkt. Die Säure löst das Platin, das Rhodium Palladium und das Eisen auf. Der Auflösung setzt er eine heifsgemachte Lösung von Salmiak zu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, und sondert dann die Flüssigkeit von dem Niederschlage so schnell als möglich ab, um den Niederschlag des Palladiums und Rhodiums zu erhalten, der später Statt findet.

Das salzsaure Platin - Ammoniaksalz calcinirt er darauf, um das Metall zu erhalten, das er wieder in Königswasser auflöst und von Neuem mit Salmiak fällt, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaafsregeln. Der Niederschlag ist von schön gelber Farbe und giebt durch Calcination ein sehr reines Platin von 23,543 specifischem Gewichte bei 63° Fahr.

Dann schlägt man sämmtliche vereinigte Flüssigkeiten durch eine Zinkplatte nieder, verbindet den Niederschlag mit dem vierfachen seines Gewichts feinen Silbers, und cupellirt es mit einer hinreichenden Menge Blei; es bleibt Platin, Rhodium, Palladium, Silber und vielleicht etwas Gold zurück. Diese Metalle verwandelt man in eine dünne Platte, die man so lange mit siedender Salpetersäure behandelt, bis alles Palladium und Silber aufgelöst ist. Man giefst die Flüssigkeit ab und wäscht die zurückgebliebenen Metalle gut aus, um alles Silber abzusondern.

Den vereinigten Flüssigkeiten setzt man reine Salzsäure im Ueberschufs zu, die das Silber niederschlägt. Die (davon abgesonderte) Flüssigkeit fällt man mit Kali, oder blausaurem Quecksilber, und schmilzt den Niederschlag mit Borax; so erhält man das Palladium, das eine Dichtigkeit von $11\frac{4}{35}$ besitzt.

Die zurückbleibenden Metalle behandelt man mit Königswasser, welches das Gold und Platin auflöst und das Rhodium zurückläfst, das beim Hydrogen-Gebläse schmilzt und eine Eigenschwere von 11,2 hat. Dieses Metall hat viel Aehnlichkeit mit dem Gufseisen, es ist hart und unter dem Hammer brüchig, und wird weder von der Salpetersäure noch vom Königswasser angegriffen.

Das Platin und Gold trennt man durch Salmiak und schwefelsaures Eisen.

Vom Eisen.

I.

Ueber den Eisen-Hammerschlag;

von

P. Berthier,

(Ingenieur des Mines).

(Aus den Annales de Chimie et de Physique Tome XXVII. Septemb. 1824. S. 19—28. übersetzt von K. Schellbach. *)

Wenn man Stücke reines Eisens bis zum Weißglühen erhitzt, um sie zu Stangen oder Platten zu formen, so überziehen sie sich mit einer Oxydrinde, welche sich unter der Gestalt von Schuppen ablöset, sobald sie gehämmert oder gewalzt werden. Diese Schuppen sind in den Werkstätten unter dem Namen Hammerschlag bekannt.

Der Hammerschlag ist um so dicker, je länger die Eisenmassen, auf denen er sich gebildet hat, im Schmiedefeuer gelegen haben; die gewöhnliche Dicke beträgt 1 bis 2 Millim.; er ist glänzend

*) Herr Schellbach nimmt Theil an dem hiesigen physikalischen Seminarium, dessen Mitglieder, außer den eigenthümlichen Arbeiten, welche sie zu ihrer Uebung zu unternehmen haben, auch von Zeit zu Zeit Uebersetzungen ausländischer Arbeiten liefern. Es versteht sich, daß der Herausgeber dieses Jahrbuches für die von diesem Institute ausgehenden Arbeiten, deren genaue Revision ihm ohnehin schon eine amtliche Pflicht ist, sich verbürgt. d. H.



schwarz und hat einen halbmetallischen Glanz; sein Gefüge ist krystallinisch, und es zeigen sich Blätter-Durchgänge perpendiculär auf der Oberfläche der Schuppen. Man soll ihn auch zuweilen in ganz deutlichen Krystallen von der Form des regelmäfsigen Octaeders erhalten haben. Am häufigsten besteht er aus 2 parallelen Lagen, von denen die eine, welche zunächst mit dem Eisen in Berührung war, dicht und krystallinisch ist, während die andere körnig und blasig die Aufsenseite bildet. Dieses Gefüge läfst nicht zweifeln, dafs der Hammerschlag in einer gewissen Epoche seiner Bildung flüssig war: jedoch man gelangt blos bei einer sehr hohen Temperatur dahin ihn zu erweichen, nicht aber ihn völlig zu schmelzen. Es ist wahrscheinlich, dafs die Schmelzung durch die locale Hitze entstand, welche sich in dem Augenblicke entwickelt, wo das weifsglühende Eisen sich mit dem Oxygen der Luft verbindet; eine Hitze, welche folglich sehr grofs seyn mufs, sich aber schnell zerstreut, und die Masse bald in einen festen Zustand übergehen läfst, wo sie bei nicht zu rascher Erkaltung ein krystallinisches Gefüge annimmt. Man bemerkt eine ähnliche Erscheinung bei der Verbrennung, welche durch den Schlag des Feuerstahls bewirkt wird, beim Abtreiben der Metalle und in vielen andern Fällen.

Der Hammerschlag ist sehr magnetisch. Wenn man ihn zu Körnern von der Gröfse eines Stecknadelknopfes geformt hat, so hängt er sich an eine magnetische Stange wie metallisches Eisen. Sein specifisches Gewicht fand ich 3,50; aber da er immer einige blasenförmige Höhlen enthält, so ist diese

Zahl als Minimum zu betrachten. Sein Staub ist graulich-schwarz, ohne Glanz.

Bis jetzt hat man geglaubt, dafs das Oxyd des Hammerschlags identisch sey mit dem natürlichen magnetischen Oxyde und demjenigen, welches erhalten wird wenn man Wässerdämpfe über rothglühendes Eisen streichen läfst. Da ich ganz reines Eisenoxyd nöthig hatte, um Versuche über die kieselsauren Verbindungen des Eisens (Eisensilicate) anzustellen, so wandte ich es bei dieser Voraussetzung an; aber ich bemerkte bald, dafs es nicht so viel Oxygen enthielt, als das magnetische Oxyd, welches man jetzt als Deuteroxyd bezeichnet; z. B. wenn ich, um ein Protosilicat des Eisens zu bereiten, in berechneten Verhältnissen Hammerschlag und Eisenfeilspäne anwandte, so blieb immer eine gewisse Menge Metall unoxydirt. Wenn ich Hammerschlag in einem mit Kohlenstaube und Lehm ausgeschlagenen Schmelztiegel glühte, so erhielt ich beständig schwerere Metallmassen, als unter denselben Umständen von gleich viel reinem natürlichen Oxyd erhalten werden konnten. Ich sah mich daher genöthigt die wahre Zusammensetzung des Hammerschlags zu untersuchen. Diese war leicht zu bestimmen und es folgt aus meinen Versuchen, dafs der Hammerschlag ein neues Oxyd darstellt, welches, nach der Menge Oxygen die es enthält, seine Stelle zwischen dem Protoxyd und dem natürlichen Magneteisenstein hat.

Dieses Oxyd bildet kein eigenthümliches Salz; es wird durch Säuren in Protoxyd und Hyperoxyd verwandelt, ganz wie das wirkliche Deuteroxyd, und diese Eigenschaft giebt ein sehr einfaches Mittel an die

Hand es zu analysiren; ich wandte folgendes an. Ich löste Hammerschlag in reiner Salzsäure auf; er löst sich sehr leicht, selbst in der Kälte wenn die Säure concentrirt ist, und die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend. Ich setzte Wasser zu und schlug das Hyperoxyd, was sich in der Auflösung befand, nieder, indem ich nach und nach kohlensaures Ammonium bis zur Entfärbung hinzu goſs. Diese Operation hatte keine Schwierigkeit; sie lieferte mir 0,34 bis 0,36 Hyperoxyd, gemäſs der Natur des angewandten Hammerschlags. Ich verschaffte mir mit Fleiſs aus verschiedenen Werkstätten Hammerschlag, und sammelte sowohl den von Hammerwerken, als von Walzwerken. Als der reinste ist der zu betrachten, welcher das Maximum von Hyperoxyd liefert. Wenn ich davon nur 0,34 erhielt, bemerkte ich immer im Momente der Auflösung eine schwache Entbindung von etwas Wasserstoffgas, die nur einige Augenblicke dauerte und welche man ausgehen sah von kleinen offenbar nur zufällig beigemischten Körnchen metallischen Eisens. Derselbe Hammerschlag, mit Zusatz eines Fünftel seines Gewichts von Glasmasse, auf trockenem Wege geprüft und hiervon 20 bis 30 Grammen angewandt, gab Metallkönige deren Gewicht wechselte zwischen 0,75 bis 0,78. Wenn man diese Resultate zusammenstellt mit denjenigen, welche man von einem Oxyd erhalten würde, das aus 2 Antheilen Protoxyd und 1 Antheil Hyperoxyd zusammangesetzt wäre, so findet man fast gänzliche Uebereinstimmung; denn ein solches Oxyd würde enthalten:

Protoxyd 0,642 ($2F^2$) oder Eisen 0,745 (100)
Hyperoxyd 0,358 (F^3) oder Oxygen 0,255 (0,344)

Ich glaube daher, daſs dieses die wahre Zusammensetzung des Hammerschlags ist. Hiernach wird man künftig 4 Oxydationsstufen des Eisens zählen müssen in denen sich die Menge Oxygen bei einer gleichen Menge Eisen verhalten wird = 6:7:8:9.

Das Hammerschlagoxyd bildet sich immer wenn weiſsglühendes Eisen mit einem höhern Oxyd in Berührung kommt, oder wenn man Eisen in Berührung mit der Luft auf eine Art erhitzt, wobei nicht die ganze Masse oxydirt wird.

Ich muſs bemerken, daſs es Hammerschlag giebt, welcher bei der Zerlegung viel weniger als 0,35 Hyperoxyd liefert, aber dann ist er nicht rein und enthält ein Gemisch von Schlacken, was man an der gallertartigen Masse erkennt, welche bei Anwendung concentrirter Säuren entsteht. Da diese Schlacken Silicate des Eisen-Protoxydes sind, mit einem groſsen Ueberschusse der Base, so kann die Gegenwart von 0,02 bis 0,05 Kieselerde den Antheil Hyperoxyd noch etwa um $\frac{1}{3}$ vermindern.

Vielleicht wird man gegen meine Hypothese über die Zusammensetzung des Hammerschlags einwenden, daſs ein Gemenge von Deuteroxyd des Eisens mit metallischem Eisen oder Eisenprotoxyd bei der Zerlegung durchaus dieselben Resultate geben müsse, als die, welche ich von meinem angenommenen neuen Oxyde erhielt. Man sieht indeſs sogleich, daſs, wenn der Hammerschlag ein Gemenge wäre, es sehr auffallend seyn müſste, wenn diese gemengten Stoffe immer in denselben Verhältniſsen beisammen wären. Auſser

dem aber würde ich diesen Einwürfen durch Darlegung einiger Thatsachen begegnen, die mir überhaupt nicht ohne Interesse zu seyn scheinen.

Wenn der Hammerschlag ein Gemenge von Deuteroxyd des Eisens und metallischem Eisen wäre, so würde er vom letztern 0,09 enthalten; aber dann müfste sein specifisches Gewicht viel gröfser seyn, als es in der That ist, weil das des Deuteroxydes 4,70 und das des Eisens 7,50 beträgt. Ferner, wenn man mit einer Säure, z. B. Salzsäure, ein Gemenge von sehr feinen Eisenfeilspänen und gepulvertem Deuteroxyd oder Hyperoxyd behandelt: so wird sich das Eisen früher als das Oxyd mit Entbindung von Wasserstoffgas auflösen, und man findet in der Auflösung eben so viel Hyperoxyd als vor der Einmengung des metallischen Eisens vorhanden war. Das Wasserstoffgas reducirt nämlich dieses Hyperoxyd nicht; folglich da der Hammerschlag die Hälfte weniger Hyperoxyd als das Deuteroxyd enthält: so müfste man unter diesen Umständen annehmen, dafs er die Hälfte seines Gewichts metallisches Eisen enthält, was man aber nicht annehmen kann, weil, wenn er rein ist, er mit Säuren einen ganz unmerklichen Antheil Wasserstoffgas giebt. Ueberdiefs, wenn er die Hälfte seines Gewichts Eisen enthielte, so gäbe er 0,86 Gufseisen, was man aber bei weitem nicht erhält.

Es ist noch übrig zu prüfen, ob der Hammerschlag ein Gemenge von Protoxyd und Deuteroxyd seyn kann. Wenn es sich so verhielte, so müfste er, da das Protoxyd so begierig nach Oxygen ist, selbst ein grofses Streben haben, sich höher zu oxydiren;

während er nicht nur ganz unveränderlich an der Luft ist, sondern auch sehr langsam und schwierig durch concentrirte und siedende Säuren angegriffen wird. Ich bemühte mich seine Zusammensetzung durch dieses Mittel zu bestimmen, nämlich nach der Vermehrung des Gewichts die Menge des verschluckten Oxygens zu berechnen; aber es gelang mir nicht ihn gänzlich in Hyperoxyd zu verwandeln. Es ist außerdem sehr zweifelhaft, daſs Eisenprotoxyd darin im freien Zustand existiren könne; denn da dieses Eisenprotoxyd eine sehr starke Base ist, und auch so sehr geneigt eine neue Menge Oxygen aufzunehmen, daſs es das Wasser zersetzt, so ist einleuchtend, daſs es sehr schwer seyn muſs, dasselbe auſser aller Verbindung zu erhalten. Auf trocknem Wege schien es mir allein möglich, solches zu bewirken, und ich stellte darüber Versuche auf verschiedene Weise an, indeſs ohne Erfolg. Folgende Versuche schienen am besten zum Ziele führen zu müssen.

Ich nahm mehrere mit Kohlengestübe und Thon ausgeschlagene Schmelztiegel; in jeden that ich 100 Grammen gepulverten und durch ein Haarsieb gelaufenen Hammerschlag; ich füllte sie mit Kohle, verschloſs sie sorgfältig mit verkitteten Deckeln und setzte dieselben in einen Windofen, wo ich ihnen gegen 70 Pyrometer-Grade Hitze geben konnte. Ich nahm sie nach und nach aus dem Feuer, den ersten nach Verlauf einer halben Stunde, den letzten nach Verlauf von 3 Stunden, und prüfte vergleichungsweise ihren Inhalt. Die Massen hatten eine feste Gestalt angenommen, ohne Veränderung

der Form oder Verringerung des Volumens; sie waren von einer Lage metallischen Eisens umgeben, und das Oxyd, welches die Mitte einnahm, war weder geschmolzen noch überhaupt verändert; man fand in ihm immer dasselbe Verhältniſs rücksichtlich des Hyperoxydes und Protoxydes durch Zerlegung auf nassem Wege. Die metallische Lage war um so dicker, je länger der Schmelztiegel im Feuer gestanden hatte; sie war bis 5 Millimeter dick. Diese metallische Lage hat ein eigenthümliches Ansehen; sie ist rauh und körnig, im Bruche hell grünlich grau, sie nimmt einen lebhaften Glanz bei Reibung mit harten Körpern an, man kann sie mit dem Messer schneiden und damit in sehr feines Pulver verwandeln; sie ist weich wie Blei; hat keine Elasticität; sie wird durch Schlagen platt und behält den Eindruck des Hammers; ihr specifisches Gewicht ist höchstens $\frac{1}{3}$ von dem des geschmiedeten Eisens; es ist reines, äuſserst fein vertheiltes Eisen und in einem ähnlichen Zustande wie Platinaschwamm.

Wenn die Cementation lange gedauert hat, so stellt der Durchschnitt der Massen, von der Oberfläche bis zum Mittelpunkte 1) eine sehr dünne Lage metallischen Eisens dar von dunkelblauer oder schwarzer Farbe; 2) eine dicke Lage olivengrünes Eisen von gleichförmiger Farbe; 3) eine Lage die von olivengrün in schwarz sich zieht, und bald in reines Schwarz übergeht. Ich prüfte die olivengrüne Masse, in der Meinung, daſs sie ein Gemisch von metallischem Eisen und Protoxyd enthalten könnte; aber ich fand, daſs sie nur aus reducirtem Eisen von der gröſsten Reinheit bestand, und es ist aller Grund zu

glauben, dafs dieses Eisen durchaus keine Kohle enthält. Wenn man es mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, löset es sich ohne Rückstand auf und entbindet bis zuletzt Wasserstoffgas. Die letzten Theile, welche sich auflösen, haben dasselbe Ansehen wie die ganze Masse. Wenn man es in einem mit Lehm und Kohlengestübe ausgeschlagenen Schmelztiegel zum Flusse bringt, allein entweder oder mit Zusatz von Glas: so wird das Gewicht statt vermindert zu werden, wie diefs der Fall seyn würde, wenn es Protoxyd enthielte, vielmehr vermehrt von 0,01 bis 0,02. Die Masse, welche sich von olivengrün in schwarz zieht, verhält sich wie ein Gemisch von metallischem Eisen und Hammerschlag; man findet immer auf nassem Wege rothes Oxyd darin. Diese Thatsache beweist, dafs das metallische Eisen keine Wirkung auf das Hammerschlagoxyd hat, und dafs es folglich nicht möglich ist das Protoxyd zu erhalten, wenn man irgend ein höheres Oxyd mit Eisen erhitzt. Die bläuliche Hülle der vorhin erwähnten Massen schien mir stahlartiges, oder in den Zustand des Stahls durch Absorption einer gewissen Menge Kohle übergegangenes, Eisen zu seyn, doch konnte ich solches nicht entscheidend darthun.

Die Cementation des Hyperoxydes von Eisen bietet eben so interessante und noch mannigfaltigere Resultate dar, als die Cementation des Hammerschlags. Wenn die Masse nicht sehr grofs ist, so entsteht, so lang noch rothes Oxyd in der Mitte vorhanden, auf der Oberfläche kein metallisches Eisen, sondern nur schwarzes Oxyd. Wenn die Hi-

tze während einer hinlänglichen Zeit unterhalten wird, so findet man in der Mitte nur das magnetische Oxyd als schwarzen Staub, und man bemerkt gegen die Oberfläche hin, wie bei der Cementation des Hammerschlags, die stahlartige bläuliche Lage, die Lage olivengrünen Eisens, und die Lage welche sich von olivengrün in schwarz zieht. Das magnetische Oxyd, welches sich in der Mitte befindet, zeigt keine constante Zusammensetzung; bei einem Versuche fand ich darin 0,48 Hyperoxyd im Verhältnisse zu 0,52 Protoxyd, und bei einem andern 0,60 Hyperoxyd gegen 0,40 Protoxyd. Da das natürliche magnetische Oxyd 0,69 Hyperoxyd und 0,31 Protoxyd enthält, so sieht man, daſs das Oxyd, von dem die Rede ist, ein Gemisch von magnetischem Hammerschlagoxyd und dem natürlichen magnetischen Oxyde in veränderlichen Verhältnissen seyn muſs.

Es scheint, dem eben Angeführten gemäſs, daſs durch die Cementation das Hyperoxyd des Eisens sich sogleich in das natürliche magnetische Oxyd verwandelt, und daſs, sobald diese Verwandlung Statt gefunden hat, sich die Reduction von der Oberfläche in die Mitte fortpflanzt und dabei auf diese Weise wirkt, daſs während sich auf der Oberfläche metallisches Eisen bildet, Deuteroxyd des Hammerschlags im Innern und bis zum Mittelpunkte erzeugt wird. Aber diese Verhältnisse nehmen von der Oberfläche bis zum Mittelpunkte ab. Endlich wenn die Cementation einen hohen Grad erreicht hat, so bedeckt sich die Masse mit einer Lage von beträchtlicher Dicke stahlartigen Eisens.

Wie kommt es, daſs in den eben angeführten

Versuchen das Oxyd des Eisens sich reducirt, ohne in Berührung mit der Kohle zu seyn, selbst wenn es durch einen Zwischenraum von mehreren Centimetern davon getrennt ist? Dieses ist eine Frage welche auf dem Standpunkte unserer Kenntnisse durchaus beantwortet werden muſs, und die verdient geprüft zu werden. Man könnte glauben, daſs diese Wirkung von den brennbaren Dämpfen herrührt, welche vom Heerde aufsteigen und alle poröse Substanzen durchdringen; aber man kann sich leicht überzeugen, daſs dieses nicht der Fall seyn kann, wenigstens nicht bei der Reduction der Eisenoxyde zu metallischem Eisen. In der That, wenn man einen Schmelztiegel, dessen Boden mit Kohle bedeckt ist, mit rothem Eisenoxyd füllt, oder umgekehrt, wenn man Eisenoxyd in einen Schmelztiegel thut und ihn mit Kohlen bedeckt, oder endlich wenn man Kohle in die Mitte einer Masse von Eisenoxyd einschlieſst und 1 oder 2 Stunden lang Hitze giebt: so wird man finden, daſs nur der an der Kohle gelegene Theil der Masse in metallisches Eisen verwandelt ist, und daſs die andern Theile der Masse nicht die geringste Spur davon zeigen, obgleich diese Theile, so wie alle andern, der Wirkung der brennbaren Gase ausgesetzt sind, welche sich aus dem Kohlenheerd entbinden.

Die Bildung des Hammerschlags auf der Oberfläche des Eisens ist eben so unerklärlich als in den vorhin erzählten Versuchen die Reduction der concentrirten Oxyde. Die Oxydation des glühenden Eisens durch die Luft, pflanzt sich stufenweise fort, denn man bemerkt, daſs die Rinde des Hammer-

shlags viel dicker ist von den Stücken, welche wegen ihres Volumens lange Zeit erfordern sich zu erhitzen, als von kleinen Stücken oder von Blechen welche sich viel schneller erhitzen. Sobald sich eine gewisse Menge Oxyd erzeugt hat, so ist das Eisen wie mit einem Firnifs überzogen, und die Berührung der Luft findet nicht mehr Statt; es mufs daher das Oxygen durch die Oxyde durchwirken, ganz so wie auf die Oxyde die Kohle durch das metallische Eisen hindurchwirkt.

Diese Wirkungen müssen ihre Grenzen haben, es wird wichtig seyn sie zu erforschen; vielleicht wird diefs zur Erklärung dieser Erscheinungen führen.

II.

Auszug aus einem Briefe des Obersten von Evain, Director des Arsenals zu Metz, an Gay-Lussac.

(Aus den Annales de Chimie et de Physique, B. XXV. S. 106. übersetzt von C. Schellbach.)

Metz, den 19. Januar 1824.

Sobald ich von der Eigenschaft des Schwefels gehört hatte, das rothglühende Eisen, an dessen Oberfläche er gebracht wird, zu durchbohren, so stellte ich darüber folgende Versuche an.

In ein gewöhnliches, mit Steinkohlen unterhaltenes, Schmiedefeuer, brachte ich ein 16 Millimeter (7 Par. Linien) dickes Eisenblech. Als es bis zu der zum Schweifsen nöthigen Glühhitze gekommen, zog man es vom Feuer und brachte an seine Oberfläche eine Stange Schwefel, von 15,5 Millim.

im Durchmesser. Der Schwefel machte von der einen bis zu der andern Seite ein vollkommen rundes Loch. Ein anderer Stab Eisen, 54 Millim. (2 Zoll) dick, wurde in 15 Secunden durchbohrt. Die Löcher hatten vollkommen die Gestalt der angewandten Schwefelstangen, die entweder cylindrisch oder prismatisch waren; doch waren sie an der Seite, wo der Schwefel herausdrang, regelmäsiger als wo er angesetzt wurde, wo einige Ungleichheiten (bavures) Statt fanden.

Stahl, in Stangen aus abgebrauchten und zusammengeschweifsten Feilen geschmiedet, wurde noch viel schneller durchbohrt als Eisen (beinah um ein Viertel schneller) und zeigte dieselbe Erscheinung in Rücksicht der Regelmäfsigkeit der Löcher.

Graues Gufseisen, nahe zum Schmelzpunkte erhitzt, erlitt keine Veränderung, als Schwefel auf seine Oberfläche gebracht wurde; nicht eine Spur von Einwirkung zeigte sich. Ich nahm einen aus diesem Gufseisen angefertigten Schmelztiegel und that Schwefel und Eisen in denselben; bei Erhitzung des Gufseisens wurden Schwefel und Eisen bald flüssig, aber das Gufseisen erlitt keine Veränderung.

Das Experiment, von dem Sie in den Annalen sprechen, gehärteten Stahl mittelst weichen Eisens zu schneiden, gelang vollkommen zum grofsem Erstaunen aller anwesenden Arbeiter, die sich so etwas nicht vorgestellt hatten. Ihre Erklärung davon ist völlig richtig *); denn bei der schnellen Bewe-

*) Vergl. die nachher folgende Abhandlung von Darier und Calladon. d. H.

gung einer Scheibe von Eisenblech, sah man die Feile, welche ihr genähert wurde, an der angelegten Stelle kirschroth glühen. Eine Feile von 7 Millim. (3 Linien) Dicke wurde in weniger als einer halben Minute durchschnitten.

Nachschreiben des Herausgebers.

Die Durchbohrung des glühenden Eisens mit Schwefel kann nicht befremden, da es längst bei der nahen Verwandtschaft des Schwefels mit Eisen bekannt war, daſs, wenn man eine glühende Eisenstange mit Schwefel berührt, sogleich flüssiges Schwefeleisen herabtropft. Es würde daher die vorhergehende Mittheilung, welche schon durch mehrere Zeitschriften in Deutschland bekannt wurde, hier nicht Platz gefunden haben, wenn es nicht die Absicht wäre, die Aufmerksamkeit der Leser auf den zuletzt erwähnten Punkt zu lenken, daſs im Guſseisen die so groſse Verwandschaft des Schwefels zum Eisen in so auffallend hohem Grad vermindert, ja fast aufgehoben sich zeigt, während nicht blos reines Eisen unter allen Metallen bekanntlich die gröſste Verwandtschaft zum Schwefel hat, sondern auch Stahl in Evain's Versuchen noch schneller sogar als reines Eisen mit Schwefel in Verbindung trat. Wird durch den höheren Kohlengehalt des Guſseisens die Anziehung zum Schwefel in so hohem Grade geschwächt? Umgekehrt gelingt es nach Guytons Dehne's und Gueniveau's *) Versuchen besonders

*) S. Gehlens Journ. der Chemie, Physique und Mineral. B. V. S. 618.

dann den Schwefel mit metallischem Zinke zu verbinden, wenn das Gemenge mit Kohlenstaub bedeckt ist, wobei sich beide Körper sogar mit Explosion verbinden können, ebenso wie Edmund Davy*) Zinkfeile und Schwefel, in einer luftleeren Röhre erhitzt, unter lebhaftem Glühen und mit Entflammung sich verbinden sah. Edmund Davy scheint freilich die Schwefelverbindungen, die er im luftleeren Raume mit einigen Metallen bewirkte, vorzüglich davon abzuleiten, daſs Schwefel nach seiner Angabe im luftleeren Raume nicht zähe wird**), indem man dieses Zähewerden von einer Oxydation abzuleiten pflegte. Sonach schiene nur der oxydirte Schwefel sich nicht mit Zink verbinden zu wollen, während in Fällen, wo diese Oxydation vermieden wird, die Verwandtschaft des Zinks und Schwefels auf das lebhafteste hervortritt, indem der Zink nicht blos den Zinnober, sondern auch das geschwefelte Blei und Molybden und Nickel, ja sogar das geschwefelte Kupfer, nach Edmund Davy, zersetzt und sich in Schwefelzink verwandelt. Jedoch daſs die unmittelbare Verbindung des Zinks mit dem Schwefel nicht durch Oxydation, sei es des Zinks oder des Schwefels, gestört werde, davon habe ich mich durch unmittelbare, vor längerer Zeit einmal in Erlangen in Gesellschaft des Herrn Professor Bischof angestellte, Versuche überzeugt, indem es uns nicht gelang Schwefel und metallischen Zink in einer des Oxygens gänzlich beraubten Luft (im Stickgas),

*) S. dessen Abhandlung über Schwefel und Phosphor-Platina B. 10. S. 401. der ältern Reihe dieses Journals.

**) S. 390. a. a. O.

zu verbinden. Auch ist es unrichtig, dafs im luftleeren Raume geschmolzener Schwefel nicht zähe werde. Directe Versuche haben mich vom Gegentheile überzeugt; und es war auch nicht anders zu erwarten, da durch Erhitzung zähe gewordener Schwefel bei der Abkühlung wieder dünnflüssig wird, folglich es unthunlich ist, das Zähewerden des Schwefels von einer Oxydation desselben abzuleiten. Die Oxydation des Zinks aber kann auch nicht der Verbindung des Schwefels mit Zink entgegenwirken, da umgekehrt Schwefel das Zinkoxyd desoxydirt und auf diese Weise Schwefelzink gebildet wird.

Wir sehen aus allen diesen Zusammenstellungen, dafs wir Ursache haben, die Bedingungen, welche einer Verbindung des Schwefels mit den Metallen förderlich oder hinderlich sind, näher zu studiren, und es bezog sich darauf eine in frühern Bänden dieser Zeitschrift mitgetheilte, nicht uninteressante Abhandlung Vogels über Schwefelverbindungen der Metalle *), wozu besonders der Umstand Veranlassung gegeben hatte, dafs sich kein Schwefelzinn im Maximum erhalten läfst durch unmittelbare Verbindung des Zinns mit Schwefel, sondern diese Verbindung blos im Reductions-Momente eintritt, wenn z. B. Schwefel mit Zinnchlorid in Berührung kommt.

Wir sehen, dafs sich hier neue Betrachtungen über disponirende Verwandtschaften darbieten, welche sich an diejenigen anschliefsen lassen, wovon im vorigen Hefte an mehreren Stellen (183; 239 und

---

*) S. B. XXI. 62. d. Journ.

250) die Rede war. Ja es fragt sich, ob sich nicht am Ende die ganze Gattung von Versuchen, wo Verbindungen unter zwei Stoffen blos im Regenerations-Momente des einen oder des andern zu Stande kommen, auf Betrachtungen der Art zurückführen lasse.

Wenn wir bei den in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Versuchen von Evain das Eisen im Zustande des Gufseisens seiner grofsen Verwandtschaft zum Schwefel beraubt sehen, so mufs es umgekehrt einen andern Zustand des Eisens geben, in welchem diese Verwandtschaft ungemein erhöht ist, und wodurch die höchste Verbindung des Schwefels mit Eisen, welche wir in der Natur so häufig finden, aber noch nicht nachzuahmen im Stande sind, der Schwefelkies, zu Stande kommt.

Es wird in dieser Verbindung den Lesern nicht uninteressant seyn, wenn ich hier einige Stellen aus einer gehaltreichen Vorlesung anreihe über die Verbindung des Eisens mit Kohle, welche vom H. Geheimen Ober-Berg-Rathe Karsten schon am 17ten April 1823 in der Berliner Akademie der Wissenschaften gehalten wurde. So wie nämlich in gewissen Zuständen des Eisens seine Anziehung zum Schwefel sehr geschwächt wird, so wird in entsprechenden Zuständen auch seine Anziehung zum Oxygen ungemein vermindert. Und letzteres beruht nicht blos auf der Verbindung, welche das Eisen mit der Kohle eingeht, sondern vorzüglich auch auf der Sprödigkeit, welche dasselbe in dieser Verbindung angenommen hat. „Das Verhalten

des Stahls gegen die Säuren, sagt Karsten in obiger Vorlesung, ist von dem Grade der Härtung abhängig, welche der Stahl erhalten hat. Stahl, welcher den höchsten Grad der Härte erhalten, den er anzunehmen fähig ist, löst sich in verdünnten Säuren außerordentlich schwer und ungemein langsam auf. In verdünnter Salzsäure bedeckt er sich nach einigen Tagen mit einem schwarzen Staube und die Auflösung schreitet in einer Zeit von mehreren Wochen so wenig vor, daß sie vielleicht erst nach mehreren Monaten vollständig erfolgen dürfte. Das weiße Roheisen zeigt ein mit dem gehärteten Stahl durchaus übereinstimmendes Verhalten, nur sind die Erscheinungen noch auffallender. Verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken fast gar nicht mehr auf dieses Eisen, und erst nach Verlauf von mehreren Wochen findet sich das weiße Roheisen mit einem schwarzen Staube bedeckt. Starke Salzsäure, von der Siedhitze unterstützt, bewirkt eine vollständige Auflösung ohne allen Rückstand. Schwefelsäure hinterläßt, unter denselben Umständen, etwas Kohle von schwarzer Farbe und metallischem Ansehen. Salpetersäure scheidet in der gewöhnlichen Temperatur schwarze Flocken ab, welche durch langes Liegen in der Säure braunroth gefärbt werden. In der Siedhitze tritt ein heftiges Aufschäumen ein, begleitet von so eben angeführten Erscheinungen.

Ganz abweichend ist das Verhalten des grauen Roheisens zu den Säuren. Verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nur sehr langsam und geben, nach Verlauf von mehreren Mona-

ten, einen Rückstand, welcher die Kohle in einem sehr verschiedenen Zustande enthält. Ein Theil besteht aus Blättchen oder Schuppen, mit vollkommen metallischem Ansehen und starkem Glanz. Diese widerstehen allen Einwirkungen der Säuren und Alkalien, werden vom Magnet durchaus nicht gezogen, und verbrennen beim Glühen im offnen Platintiegel nur äuſserst langsam. Schon längst ist dieser Körper als Graphit bekannt. Ein anderer Theil hat zwar auch ein graphitisches Ansehen, ist aber dem Magnet folgsam und verhält sich genau so wie die Rückstände, welche der weiche Stahl mit Säuren giebt. Noch ein anderer Theil endlich hat eine schwarzbraune Farbe, ist nicht magnetisch, färbt die Kalilauge schwarz und verbrennt schon ehe der Tiegel glühend wird. Von diesen drei Körpern fehlt der Graphit niemals, dagegen läſst sich gewöhnlich nur die eine oder die andere von den beiden letzteren Verbindungen in den Rückständen auffinden.

Starke Salzsäure bewirkt eine schnellere Auflösung, welche durch Beihülfe der Wärme noch mehr befördert wird. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas reiſst dabei mechanisch Graphit mit sich fort. Der Rückstand enthält die Kohle in keinem andern Zustande als in dem des Graphits, aber niemals kann das graue Roheisen ohne diesen Rückstand in Salzsäure aufgelöset werden. Starke Schwefelsäure, unter denselben Umständen zur Auflösung angewendet, läſst, auſser dem Graphit, auch noch schwarze, leicht verbrennliche und dem Magnet nicht folgsame Kohle zurück.

Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht,

wirkt in der gewöhnlichen Temperatur nicht stark auf das graue Roheisen. Es bieten sich dabei Erscheinungen dar, die bald mit denen übereinzustimmen scheinen, welche der weiche Stahl gab, bald mit denen, welche sich beim Auflösen des harten Stahls zeigten. Jene treten ein bei den am dunkelsten gefärbten und bei den weichsten und geschmeidigsten Arten des grauen Roheisens; diese bei den etwas leichteren und zugleich weniger weichen und geschmeidigen Abarten desselben. Die Einwirkung der Säure findet scheinbar nicht ununterbrochen Statt, sondern die Auflösung scheint von Zeit zu Zeit ganz aufzuhören, stellt sich dann aber, bei der Ablösung eines Graphitblättchens, mit sehr großer Heftigkeit wieder ein. Eben diese Erscheinung zeigt sich auch in einer bis zum Siedepunkt erhöheten Temperatur, und jedesmal ist das heftige Fortschreiten der Auflösung, welches indeſs nur mehrere Sekunden fortdauert, mit der Abtrennung eines Graphitblättchens verbunden; so daſs der Graphit ganz deutlich als ein mechanisches Hinderniſs wirkt, indem er das Eisen gegen den Angriff der Säure schützt und dadurch die Auflösung so sehr erschwert, daſs sie in der gewöhnlichen Temperatur erst nach mehreren Wochen, und in der Siedhitze erst nach Verlauf mehrerer Stunden, vollständig erfolgen kann. Die Färbung der Säure beweist, daſs ein Theil von dem Kohlegehalt des Eisens mit aufgelöset worden ist; der Rückstand besteht nur selten aus reinem Graphit, fast immer aus Graphit mit mehr oder weniger zu einem braunen Pulver veränderter Kohle.

Um diese Erscheinungen beim Auflösen der ver-

schiedenen Eisenarten in Säuren richtig erklären zu können, ist es nothwendig, die Natur der Substanzen auszumitteln, welche sich während des Auflösungs-Prozesses abscheiden. Der Graphit läſst sich vermöge seiner Unauflöslichkeit in Säuren und Alkalien, ganz rein darstellen. In starker Glühhitze und beim Zutritt der Luft verflüchtiget er sich langsam, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Um achtzehn Gran Graphit unter der Muffel eines Probirofens zu verflüchtigen, bedurfte es einer Zeit von vier Stunden, obgleich die Muffel ununterbrochen weiſsglühend erhalten ward. Diese ziemlich bedeutende Quantität Graphit hinterlieſs auf dem Platinblech, auf welchem derselbe ausgebreitet war, um der erhitzten Luft eine grössere Oberfläche darzubieten, nur eine Spur von weiſser, völlig farbenloser Kieselerde, welche der Wirkung des Aetzkali entgangen war. Der Graphit nimmt bei diesem Glühen nach und nach an Umfang ab und verschwindet zuletzt, ohne daſs die geringste Flammenbildung zu bemerken wäre. Wird der Verbrennungsproceſs unterbrochen; so zeigt sich zwischen dem schon kalcinirten und dem noch nicht kalcinirten Graphit nur der Unterschied, daſs die Blättchen des ersteren, gegen das Licht gehalten, an manchen Stellen durchscheinend geworden sind und eine eigenthümliche fasrige Struktur zeigen, wovon bei dem nicht kalcinirten Graphit nichts zu bemerken ist.

Mit Salpeter geschmolzen, bringt der Graphit kein lebhaftes Verpuffen hervor, sondern er wird langsam verzehrt und das zurückgebliebene Salz ohne Rückstand vom Wasser aufgelöset. Schwefelsaures

Kali durch Graphit in Schwefelkali umzuändern, hat mir nicht gelingen wollen.

Der Graphit im grauen Roheisen ist folglich nicht, wofür er gehalten worden, eine Verbindung von Kohle mit Eisen, sondern ganz reine Kohle, oder die metallische Grundlage derselben. Ob der natürliche Graphit auch ein reines Kohlenmetall, oder wirklich eine Verbindung von Kohle mit Eisen ist, wird noch genauer zu untersuchen seyn."

III.

Untersuchungen über die Wirkung, welche in Bewegung gesetztes Eisen auf gehärteten Stahl ausübt,

von

Darier und D. Colladon.

(In der physikalischen und naturhistorischen Gesellschaft zu Genf gelesen, den 15 April 1824. *)

Herr Barnes in Cornwall hatte bemerkt, dafs eine Scheibe von weichem Eisen, die mit grofser Schnelligkeit gedreht wird, nicht nur Stahlfedern, sondern auch die härtesten Feilen angriff. Seine Versuche hierüber, welche in mehreren Journalen angezeigt waren, wurden von Herrn Perkins in London wiederholt. Es schien mir und Herrn Darier interessant sie aufs neue mit noch gröfserer Sorgfalt zu wiederholen und alle Nebenumstände bei dieser ei-

*) Aus der Bibliotheque universelle April 1824. oder B. 25. S. 283—289. auszugsweise übersetzt von C. Schellbach. — Reiht sich an die B. IX. S. 363. mitgetheilte Notiz.

genthümlichen Erscheinung zu studieren, um derselben auf den Grund zu kommen.

Wir können der Meinung der Herausgeber des Mercure Technologique und der Annales de Chimie, dafs der Stahl hierbei erweicht werde, nicht beistimmen; denn die kleinen Bruchstücke von Stahl, welche sich auf der gebrauchten Scheibe vorfanden, zeigten, durch eine Loupe betrachtet, nicht das Ansehen als ob sie durch Hitze erweicht (angelassen) worden wären und wurden durch die Feile so wenig als der härteste Stahl angegriffen.

Da der Stahl das auf der Drehbank bewegte Eisen bekanntlich angreift, so ist, wenn nun gegenseitig wieder das Eisen den Stahl angreift, es blos die geringere oder gröfsere Schnelligkeit, was hier den Unterschied macht. Wir suchten daher den Punkt zu bestimmen, wo dieser Wechsel der Wirkung beginnt. Auch andere Substanzen wurden bei diesen Versuchen angewandt, und statt Feilen oder Stahfedern gebrauchten wir sorgfältig gehärtete Drehstähle.

Eine weiche Eisenscheibe, 7 Zoll 5 Linien im Durchmesser, und genau centrirt, wurde auf einer Drehbank durch eine grofse Scheibe mit einer Kurbel in Bewegung gesetzt.

Um dieser Scheibe eine bestimmte Schnelligkeit zu geben, hingen wir an den beiden Enden eines durch 2 Ringe gehenden Seidenfadens 2 Kugeln auf, von denen die eine als Pendel diente, um die Schnelligkeit der Scheibe zu bestimmen; die andere, als Gegengewicht, liefs sich an einer graduirten Linie auf und ab bewegen, um den Pendel nach ei-

nem bestimmten Maaſse verkürzen und verlängern zu können, und so die Zeit genau abzumessen.

So lange die Schnelligkeit der eisernen Scheibe, nach ihrem Umfange gemessen, unter 34 Fuſs in der Secunde war, griff sie der Drehstahl beständig mit der gröſsten Leichtigkeit an, ohne die geringste Spur von Gegenwirkung auf seine Schneide zu zeigen; bei 34 Fuſs 5 Zoll schnitt der Drehstahl weniger ein, ohne jedoch angegriffen zu werden, bei 34 Fuſs 9 Zoll wurde er ein wenig angegriffen, und die von ihm weggerissenen Drehspähne waren minder zahlreich; endlich bei 35 Fuſs 1 Zoll zeigten sich die Wirkungen des Eisens auf den Stahl ganz entschieden, und von diesem Punkte an, bis zu einer viel gröſseren Schnelligkeit, wurde der Unterschied immer bemerkbarer; endlich bei 70 Fuſs in einer Secunde erhielten wir blos ganz unbemerklich kleine Theile abgerissenen Eisens, während die Drehstähle mit der gröſsten Heftigkeit angegriffen wurden.

Da wir so den Punkt bestimmt hatten, wo sich die Wirkung des Stahls auf das Eisen umkehrt, so wollten wir untersuchen, ob Erweichung des Stahls die nothwendige Bedingung dieses Wechsels sei, und stellten deshalb Versuche an, von 40, 50, bis beinahe 200 Fuſs Schnelligkeit in einer Secunde. In allen Fällen, wo wir das Eisen nur einen Augenblick berührten, zeigten die Drehstähle keine Spur von Erweichung, ob sie gleich sehr merklich angegriffen wurden; wenn wir sie befeuchteten, blieb die Wirkung dieselbe; aber, wenn der Druck stärker und anhaltender war, dann erhitzte sich der

Drehstahl hinlänglich um zu erweichen und selbst bisweilen rothglühend zu werden. Der Bruch des Stahls war dann von dem frühern sehr verschieden, indem er sich mehr zackig zeigte, und, was sonderbar ist, die Wirkung auf ihn schien vielmehr geschwächt zu seyn.

Es ist daher offenbar, dafs die Erweichung keine nöthige Bedingung ist, wenn der Stahl angegriffen werden soll. Die Stahltheilchen, welche sich an der eisernen Rolle anhängen, können eben so wenig die Thatsache erklären, denn blos nach Verlauf einiger Zeit bemerkt man dieselben. Indefs wenn sie nicht nöthig sind zur Wirkung, so kann man doch nicht zweifeln, dafs sie merklich zur Vermehrung derselben auf den Drehstahl beitragen. Man mufs daher andere Gründe dieser Erscheinung suchen, und als der natürlichste Grund bietet sich der Einflufs des Stofses der. Denn man kann sich leicht vorstellen, dafs der Stahl, welcher ausnehmend zerbrechlich ist, durch die Wirkung des umschwingenden Eisens abgebrochen wird, ehe er Zeit hat, in die Theile desselben einzudringen.

Es blieb uns nun noch übrig mit andern Substanzen die Versuche anzustellen, und zu sehen, ob sie ähnliche Resultate gäben. Diese Versuche schienen ein einfaches und bequemes Mittel an die Hand zu geben, harte Steine, welche man in den Künsten benutzt, zu schneiden. Wir brachten daher an die eiserne Scheibe, der wir eine Schnelligkeit von 130 bis 200 Fufs in der Secunde gegeben hatten, verschiedene Proben von Quarz und von Chalcedon; der

erstere wurde angegriffen, aber sein Bruch war ungleich und rauh.

Der Chalcedon wurde durch das Eisen geritzt, und diese Wirkung, obwohl sie nur schwach war, ist darum doch beachtungswerth. Vielleicht würde man mit noch gröſserer Schnelligkeit eine noch mehr in die Augen fallende Wirkung erhalten; indeſs scheint es uns nicht wahrscheinlich, daſs dieses Mittel die sonst gewöhnlichen ersetzen könne, und wir zweifeln sehr, daſs die Chinesen, wie man sagt, ein ähnliches Verfahren anwenden, um den Diamant zu schneiden.

Wenn diese Resultate der Erwartung nicht ganz entsprachen; so dienten sie dazu uns in der Meinung zu bestätigen, daſs diese Erscheinung eine Folge des Stoſses ist. Auch steht diese Thatsache nicht allein; alle Mechaniker werden bemerkt haben, daſs der Stahl oft durch den Stoſs von weichern Metallen, als er selbst ist, angegriffen wurde. Es ist bekannt genug, daſs eine Talgkugel ein ziemlich dickes Bret durchbohren kann; und daſs Flüssigkeiten, deren Cohäsion doch so schwach ist, immer mit einer bewundernswürdigen Stärke wirken, wenn sie mit groſser Schnelligkeit in Bewegung gesetzt werden. Offenbar ist es nicht die Cohäsion wovon hier die Wirkung abhängt, sondern jedes Theilchen des bewegten Körpers wirkt hier für sich.

Wenn sich der Scheibe nur wenige Theilchen der Körper darbieten, wird die Wirkung weit heftiger seyn; denn hielten wir die Schneide einer Stahlfeder nur einen Augenblick an die Scheibe, so entstanden mehrere sehr tiefe Einschnitte; aber die

breite Seite der Stahlfeder, welche wir an die Scheibe brachten, wurde kaum geritzt, obgleich die Wirkung lange genug dauerte, um sie glühend zu machen.

Statt der ersten Scheibe bedienten wir uns einer aus Kupfer und $\frac{1}{5}$ Zinn zusammengesetzten; aber dieses Metall, hart und elastisch, glitt über die Körper, die man ihm darbot, hin, ohne eine andere Wirkung, als starke Schwingungen, hervor zu bringen. Wir nahmen eine kupferne Scheibe und brachten Drehstähle daran; die Scheibe wurde beständig angegriffen, aber die Drehstähle nicht merklich, selbst bei einer Schnelligkeit von mehr als 200 Fuſs in einer Secunde. Indessen Instrumente von verschiedenen Mischungen, die härter als Kupfer aber weicher als Stahl waren, und nur in der Sprödigkeit mit ihm Aehnlichkeit hatten, wurden von dieser Scheibe stark angegriffen.

Dieses Resultat scheint anzuzeigen, daſs eine kleine Verschiedenheit in der Härte der Körper eine viel gröſsere in der Schnelligkeit der Bewegung verlangt, damit sie angegriffen werden.

Noch verdient bemerkt zu werden, daſs Feilen und Stahlfedern, welche wir lange und heftig gegen die sehr schnell bewegte kupferne Scheibe drückten, fast gar keine Wärme erregten. Eben so verhielt es sich mit den andern angegriffenen Substanzen.

Wir haben noch andere interessante Thatsachen über die Entwickelung der Wärme durch Reiben verschiedener Metalle beobachtet. Aber diese Erscheinungen verdienen aufs neue und mit gröſse-

rer Sorgfalt studirt zu werden. In der That, wenn man Versuche von Rumford, Morosi, und diejenigen ausnimmt, welche Pictet vor längerer Zeit in seiner Schrift über das Feuer zusammengestellt hat, so kann man gegenwärtig behaupten, daſs dieser Zweig der Physik fast ganz vernachlässigt wurde.

Vom Arsenik,

in medicinisch gerichtlicher Hinsicht.

I.

Ueber die Entdeckung kleiner Antheile Arsenik in gemischten Flüssigkeiten;

von

Robert Christison, M. Dr.

Professor der gerichtlichen Heilkunde an der Universität Edinburgh. *)

(Aus dem Edinburgh Philosophical Journal, October 1824. S. 389. übersetzt von A. W. Schumann, Mitgliede des physikalischen Seminariums in Halle.)

Der Gegenstand dieser Abhandlung ist die Prüfung der Reagentien auf Arsenik, wenn derselbe in vegetabilischen und animalischen Flüssigkeiten aufgelöst ist, und der verschiedenen vorgeschlagenen Verfahrungsarten zur Berichtigung der bei Einwirkung dieser Reagentien vorkommenden Abweichungen, und endlich ist es die Absicht zu bestimmen, welche Art von Analyse zugleich die einfachste und unter allen Umständen anwendbare sei. Der Verfasser hat die Untersuchungen Orfilas weiter verfolgt

*) Die Herausgeber des genannten Journals machen hierbei folgende Bemerkungen. „Es ist diefs ein gedrängter Auszug aus Dr. Christison's interessanten Abhandlung im Medical Journal, Juni 1824."

und handelt besonders von denjenigen Modificationen in der Wirkung der Reagentien, welche durch gleichzeitige Gegenwart animalischer und vegetabilischer Flüssigkeiten entstehen, und zeigt mit Beziehung namentlich auf Brod, Thee, Caffee, Porter, Portwein und Milch, daſs, wenn die Flüssigkeit sehr zusammen gesetzt oder tief gefärbt, und die Arsenikauflösung von solcher mäſsigen Stärke ist, wie sie bei medicinisch gerichtlichen Untersuchungen am häufigsten vorkommt(?), die vier besten Probeflüssigkeiten, nämlich Kalkwasser, schwefelsaures Kupfer-Ammoniak, salpetersaures Silber-Ammoniak und Schwefelwasserstoff beinahe gänzlich unbrauchbar sind. Dann zeigt er, daſs kein Vortheil abgeleitet werden könne aus den Vorschlägen, welche man zur Farbezerstörung gemacht hat, um die wahre Wirkung der Reagentien zur Erscheinung zu bringen. Es giebt zwei Vorschläge der Art; der eine wurde von Orfila im Jahr 1821 bekannt gemacht, der andere von Phillips im Januar 1824. Der erstgenannte Chemiker schlägt vor, die Farbe mit Chlorin zu zerstören; der letztere durch Digestion mit thierischer Kohle. Aber Dr. Christison fand, daſs durch die Einwirkung des Chlorins die Farbe selten gänzlich oder hinreichend zerstört werde; daſs dieses Verfahren der Flüssigkeit die Fähigkeit nicht benimmt, welche sie oft besitzt, den Arsenikniederschlag, welcher durch die Reagentien entstehen sollte, in Auflösung zu erhalten, und daſs bei einigen durch Chlorin entfärbten Flüssigkeiten, die keinen Arsenik enthalten, von den Reagentien Niederschläge bewirkt werden, die denen sehr ähnlich sind, welche durch die-

selben in reiner Arsenikauflösung entstehen. Gleicherweise fand er, dafs das andere Verfahren, die Digestion mit Kohle, ungeeignet sei, weil, wenn die Auflösung nicht sehr stark ist, die Kohle fast allen Arsenik, eben so wohl als die färbende Materie mit sich niederreifst, und wenn die Auflösung sehr stark ist, so verliert sie nicht immer die Eigenschaft, die arsenikalischen Niederschläge aufgelöst zu erhalten. Er schreitet dann zur Prüfung des Verfahrens, welches von Rose und Rapp (?) empfohlen worden, um den Arsenik, wenn er mit den thierischen Stoffen innig gemischt ist, zu entdecken und welches auch angewandt werden kann auf den Rückstand bei Abrauchung gemischter Flüssigkeiten, in denen die gemeinen Reagentien nicht charakteristich wirken. Diese Verfahrungsarten sind berechnet auf den möglichen Fall, dafs Arsenik sich so mit der thierischen Materie verbinden könne, um der auflösenden Kraft des siedenden Wassers zu wiederstehen. Aber Dr. Christison bemerkte, dafs nach einer sorgfältigen Digestion eines vergifteten Körpers mit Wasser, kein Arsenik weiter in demselben durch irgend ein Verfahren entdeckt werden könne, und Rapp's Verfahren ist aufserdem ungenügend, wenn die Menge des Arseniks gering ist.

Zuletzt beschreibt der Verfasser das Verfahren, welches er zur Anwendung am geeignetesten und meist allgemein brauchbar fand, um Arsenik entweder in gemischten Flüssigkeiten, oder in Verbindung mit solchen festen Substanzen zu entdecken, die unfähig sind, mit ihm eine unlösliche Verbindung einzugehen. Bis ins kleinste gehende Anwei-

sungen sind in der Abhandlung für minder Geübte gegeben. Aber wir wollen nur das Wesentlichste dessen mittheilen, worauf die Feinheit der Methode beruht. Nachdem der Verfasser beobachtet hat, daſs der Schwefelwasserstoff, obgleich selten charakteristisch auf verdünnte Arsenikauflösungen in gemischten Flüssigkeiten einwirkend, dennoch immer einen Niederschlag von einer oder der andern Farbe hervorbringt, selbst wenn das Verhältniſs des Giftes nicht mehr als den 8000sten Theil beträgt: so schlägt er die Anwendung dieses Prüfungsmittels vor, in der Absicht sich den Arsenik in einer schicklichen Form zu verschaffen, um ihn dem entscheidenden Reductionsprocesse unterwerfen zu können. „Der verdächtige Stoff, sagt er, wird, wenn er fest ist, in kleine Stücke zerschnitten und heftig 2 bis 3mal hintereinander in reinem Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit (entweder die ursprünglich vergiftete, oder die durch Auskochung der festen Materie erhaltene) wird dann in einem tiefen engen Glase eine halbe Stunde lang einem starken Strome Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. In vielen Fällen ist es jedoch nothwendig, folgende zwei vorbereitende Arbeiten vorangehen zu lassen; und da man selten vorher wissen kann, ob eine oder die andere dieser Vorbereitungen erfordert werde oder nicht, so ist es wohl gut, zu ihnen in jedem Falle seine Zuflucht zu nehmen. Die erste Maaſsregel ist, der Flüssigkeit etwas Essigsäure zuzusetzen. Hierdurch wird dem Einfluſs eines freien Alkalis, das darin enthalten seyn kann, entgegengewirkt, und verschiedene organische Substanzen, welche die Abson-

derung des Niederschlags verhindern können, werden zum Gerinnen gebracht. Die zweite Maafsregel ist, die Flüssigkeit einige Minuten zu kochen, wodurch einige Stoffe abgesondert werden, welche die Essigsäure nicht gänzlich niederschlagen konnte, und alle darin enthaltene Kohlensäure ausgetrieben wird. Die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Kohlensäure erschwert die Auflösung des Schwefelwasserstoffs und hindert dadurch seine Einwirkung auf den Arsenik, wenn der Antheil desselben gering ist. Die Flüssigkeit mufs nach dieser Vorbereitung filtrirt werden." — „Wenn der Strom eine hinreichende Zeit angehalten hat, so wird entweder ein Niederschlag entstehen, oder die Flüssigkeit eine gelbliche Trübung annehmen, welche zu einem bestimmten Niederschlage übergeht, sobald der Ueberschufs von Schwefelwasserstoff durch Erhitzung ausgetrieben worden. Es ist immer gut das Aufkochen anzuwenden, bevor man den niedergeschlagenen Stoff abzutrennen versucht, weil der Niederschlag dadurch bestimmter wird, und um so leichter zu Boden fällt. Wenn das Filtriren beendigt, und das Filter zwischen mehreren Bogen Löschpapier gut ausgedrückt ist, wird der Niederschlag mit einem Messer abgeschabt und auf einem Stückchen geglätteten Papier bei einer etwas über den Siedepunkt gehenden Temperatur getrocknet." Die rathsamste Art denselben der Reduction zu unterwerfen, ist folgende: der beste Flufs ist der schwarze Flufs, und das beste Instrument eine an dem einen Ende verschlossene, an dem andern offene Glas-Röhre, gegen drei Zoll lang, und zwischen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ Zoll im innern Durchmesser weit,

nach Verhältnifs des Umfanges der Masse, welche nicht über $\frac{3}{4}$ Zoll der Röhre einnehmen darf. Die beste Art der Erhitzung ist vermittelst der Spirituslampe, welche Pillips empfohlen hat. Die wahre Arsenikkruste erkennt man an folgenden physischen Eigenschaften: ihre äufsere, an der Glasröhre sitzende Fläche, gleicht genau stark polirtem Stahle; ihre innere Oberfläche, (welche man am besten sehen kann, wenn man die Röhre da, wo der Rand der Kruste aufhört, mit einer Feile einschneidet, und sie da abbricht) gleicht ganz dem Bruche des feinen Stahls, wenn die Masse bedeutend ist; ist sie gering, so hat sie ein dunkelblau graues Ansehen, aber unter einem Mikroskope, bei 4 oder 5facher Vergröfserung, erscheint sie glänzend und krystallinisch, gleich dem Bruche des Stahls. Zuweilen, wenn bei sehr kleiner Menge dieselbe nicht charakteristisch genug erscheint, kann es gut seyn, den Theil der Röhre, wo sich der Arsenik angelegt hat, gröblich zu pulvern und aufs neue in einer Röhre von kleinem Durchmesser zu erhitzen. Es ist kaum möglich, dafs irgend jemand diese Merkmale verkenne, wenn er nur je einmal eine Arsenikkruste gesehen hat. Aber um jedem nur möglichen Irrthume zuvorzukommen, kann die Analyse mit folgendem Versuche geschlossen werden. Der Theil der Röhre, an welchem sich die Kruste angelegt hat, wird in Stücke zerbrochen und einige Stunden hindurch in ein Uhrglas gelegt, welches eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferammoniak enthält und welches, um das Verdunsten zu verhindern, bedeckt ist. In 4

bis 5 Stunden wird die metallische Kruste grasgrün; oder wenn sie sehr dünn war, wird sie unfarbig, und eine glänzend grasgrüne Lage bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Durch Verdampfen der Flüssigkeit wird zwar auf der Oberfläche derselben auch eine Rinde gebildet, wenn auch kein Arsenik darin enthalten ist, aber in diesem Falle ist sie blafsblau." *) Der Verfasser schliefst mit der Bemerkung, dafs die so erlangte Evidenz ganz entscheidend sei, dafs dieses Verfahren das passendeste von den bis jetzt vorgeschlagenen sei, dafs es wahrscheinlich auf alle Fälle ohne Ausnahme angewendet werden könne, da er gefunden habe, dafs es bei den meisten dazu gewählten zusammengesetzten Körpern, nämlich Brod, Thee mit Rahm und Zucker, Caffee auf ähnliche Art zubereitet, Porter, Portwein und Milch, dienlich ist, und dafs es für alle medicinisch gerichtlichen Aufgaben hinreichend empfindlich, indem es 1 Gran Arsenik, der in 8000 Th. einer der vorgenannten Stoffe enthalten, genügend anzeigt.

Anmerkungen des Uebersetzers.

1. Was die Tauglichkeit der Reagentien auf Arsenik anbetrifft, so wissen wir, dafs von allen denen, die bisher zur Prüfung auf Arsenik vorgeschlagen sind, Kalkwasser, Schwefelwasserstoff und sal-

*) Wenn Theile der Kruste der blofsen Luft ausgesetzt werden, so nehmen sie bald eine graulich schwarze Farbe auf der Oberfläche an; ein Merkmal, das ebenfalls den metallischen Arsenik bezeichnet.

Die Herausgeber des Edinb. phil. Journal.

petersaures Silber sich am meisten bewährt haben; dafs dagegen schwefelsaures Kupfer und Kupferammoniak schon von Bucholz als unzuverlässig verworfen wurden, da er fand, dafs, wenn in einer Arsenikauflösung thierische Gallerte enthalten ist, durch Kupferammoniak kein grüner, sondern erst nach längerer Zeit ein blaulich weifser Niederschlag entsteht.*) Aufserdem ist auch die Gegenwart von Gerbestoff und, wie Gärtner**) zuerst bemerkt hat, selbst eine Beimischung von Salmiak, so wie andrer ammoniakalischer Salze, der Prüfung des Arseniks durch Kupferammoniak nachtheilig, da der entstandene Niederschlag von diesen Beimischungen (von letzteren mit schöner blauer Farbe) wieder aufgelöst wird.

2) Was die Entfärbung dunkler arsenikhaltiger Flüssigkeiten anlangt, so führt der Verfasser nur zwei Methoden an, diese zu bewirken: die Behandlung der Flüssigkeit mit Chlor, und die Anwendung der Kohle, ohne des zweckmäfsigeren Verfahrens zu gedenken, welches von Rose zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht worden. Rose bediente sich nämlich der Salpetersäure zur Entfärbung der durch aufgelöste vegetabilische und animalische Stoffe dunkel gefärbten Flüssigkeiten, wodurch man diesen Zweck vollkommen erreicht, ohne dafs die arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt wird, wie solches theilweise wenigstens bei Anwendung des Chlors leicht Statt finden kann, wo dann

*) S. dessen Taschenbuch für Scheidekünstler 1814. S. 61.

**) S. dieses Journ. B. 7. ält. Reihe S. 426 — 431.

ein anderes Verfahren einzuschlagen, als zur Ausmittelung der Vergiftung mit arseniger Säure *) erforderlich.

3) Ueberhaupt ist es auffallend, daſs der Verfasser das vielfach bewährte Rose'sche Verfahren blos aus dem einzigen Grunde verwirft, weil er die Anwendung des Aetzkalis zur Auflösung des Arseniks in vergifteten thierischen Materien für überflüssig hält, und schon durch Kochen mit reinem Wasser allen mit thierischen Stoffen verbundenen Arsenik ausziehen zu können behauptet. Aber wird ihm dieses auch vollständig gelingen, wenn der Arsenik sich in Fettigkeit (die im thierischen Körper stets zu berücksichtigen) eingeschlossen befindet? Und wenn nun die Vergiftung gar mit Schwefelarsenik**) geschah, was wird dann bei der bloſsen Behandlung mit Wasser auszuziehen seyn? Hier ist vielmehr nach Vest's Vorschlag, Behandlung mit Königswasser zu empfehlen.

4) Das vom Verfasser empfohlene Verfahren, vorzugsweise Schwefelwasserstoff anzuwenden, wurde schon längst von Roloff als das zu medicinisch gerichtlichen Prüfungen besonders geeignete em-

*) Mit Rücksicht auf beide Fälle ist Schweigger's Abhandlung geschrieben über Ausmittelung einer Arsenik-Vergiftung in der Encyklopädie von Ersch und Gruber unter dem Artikel „Arsenikvergiftung."

**) Wenigstens der künstlich bereitete soll giftig wirken, während das natürliche Operment nicht dieselben giftigen Wirkungen zeigt; (ſ. Orfila's allgem. Toxikologie übers. von Hermbstädt B. 1. S. 247.)

pfohlen.*) Indeſs zeigten sich Schwierigkeiten bei der Reduction des Schwefelarseniks, indem derselbe bei der Glühung sich sublimirt, weswegen in Roloff's Versuchen (der den Schwefelarsenik mit 1 Theil kohlensaurem Kalk und $\frac{1}{2}$ Theil Kohle glühte) nicht aller Schwefelarsenik reducirt wurde, von welcher Seite Orfila (Toxikologie, übers. v. Hermbstädt B. 1. S. 199.) mit Recht Einwendungen gegen die ausschlieſsliche Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Reagens auf Arsenik gemacht hat. Dagegen hat Rose bei dem Gebrauche des Kalkwassers stets genau die angewandte Menge Arsenik wieder erhalten, und auf diese Weise sogar $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$ Gran weiſsen Arsenik, womit er absichtlich allerlei thierische Substanzen vergiftet hatte, unverkennbar wieder ausgeschieden. Herr Christison aber, der so geradezu Rose's Verfahren verwirft, nimmt bei seinen Reductionsversuchen nicht einmal Rücksicht auf quantitative Bestimmungen.

5) Das Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit, welches der Verfasser empfiehlt, ist allerdings nothwendig, um die Absonderung des Niederschlages zu befördern, besonders wenn man es mit sehr verdünnten Arsenikauflösungen zu thun hat. Indeſs zeigte es sich mir bei einigen deshalb angestellten Versuchen, daſs das bloſse Erhitzen in diesem Falle nicht hinreiche, und daſs man vielmehr eine solche sehr verdünnte Auflö-

*) Vergl. Kopps Jahrb. d. Arzneikunde B. 5. 1812. und Journ. f. Chemie und Physik. ält. Reihe B. 7. S. 412. Bucholz Taschenbuch f. Scheidekünstler 1814. S. 58—75. und Berliner Jahrbuch d. Pharmacie 1815. S. 154.

sung durch längeres Kochen concentriren müsse, um den Niederschlag abzuscheiden, während diefs durch ein gerade entgegengesetztes Verfahren weit schneller und vollständiger gelingt, wenn man nämlich, nach Pfaff's Angabe, eine solche sehr verdünnte schwefelarsenikhaltige Flüssigkeit gefrieren läfst. Bei einigen im physikalischen Seminar hierüber angestellten Versuchen sahen wir aus einer schwach arsenikalischen, durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbten Flüssigkeit, nach starkem Erhitzen und Kochen, keinen Niederschlag von Schwefelarsenik sich absondern, während derselbe sogleich sehr reichlich erschien, nachdem die Flüssigkeit gefroren war und wieder aufthaute.

6) Der Vorschlag des Verfassers, zum Beschlufse der Untersuchung den Arseniksublimat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferammoniak zu digeriren, ist allerdings zu berücksichtigen, besonders wenn die Menge sehr gering ist; doch würde sich dieses Verfahren, unter den entsprechenden Abänderungen, noch zweckmäfsiger auf die übrigen viel feineren Reagentien anwenden lassen. Sehr zweckmäfsig ist es bei der Reduction des Arseniks selbst ein Reagens anzuwenden, indem man das Röhrchen, worin man die Reduction vornimmt, mit einen Stöpsel von geschlagenem Kupfer (falschem Golde, unechtem Blattgolde), verschliefst, was Vest empfohlen hat (in der Wiener Litt. Zeit. Intell. N. 16. Apr. 1816.) weil man dabey sich sogleich Weifskupfer bilden sieht.

7) Wenn die Vergiftung durch Arseniksäure oder arseniksaure Salze bewirkt worden, so kann der Schwefelwasserstoff nicht als ein empfindliches

und sicheres Reagens dienen, da schon Buchner bei Wiederholung von Vest's Versuchen *) fand: daſs weder mit Hahnemann's Probeflüssigkeit, noch durch Schwefelwasserstoffgas, noch mit Schwefelammoniak in einer arseniksaures Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit, ein merklicher Niederschlag entsteht. Da dieſs der Meinung mehrerer ausgezeichneten Chemiker theilweise widerstreitet **), nach welcher der Schwefelwasserstoff die Arseniksäure und arseniksauren Salze ebenfalls, wiewohl weit langsamer als die arsenige Säure, mit gelber Farbe niederschlägt: so suchte ich mich durch mehrere Versuche von dem wahren Verhalten zu überzeugen, und fand, daſs Arseniksäure, arseniksaures Ammoniak und arseniksaures Kali von einem starken Strome Schwefelwasserstoffgas gar nicht verändert wurden, und erst nach mehrstündiger Ruhe in der Auflösung sich ein geringer weiſser Niederschlag von Schwefel bildete; und daſs sich Auflösungen der 3 genannten Gifte von gleicher Stärke, denen etwas Essigsäure zugesetzt war, eben so verhielten, mit Ausnahme des arseniksauren Ammoniaks, das nach mehreren

*) Im Repertor. für die Pharmacie 1819. Bd. 6. S. 108.

**) Nach Pfaff (s. dessen Handbuch der analyt. Chemie, Altona 1821. 1 B. S. 119.) bildet „Arseniksäure mit Schwefelwasserstoff bei 150facher Verdünnung einen reilichen, etwas lockeren, gelben Niederschlag; selbst bei 2000facher Verdünnung ist der Niederschlag in wenigen Minuten vorhanden. Auf arseniksaure Laugensalze ist der Schwefelwasserstoff ohne Wirkung." Nach Gmelin (s. dessen Handbuch der theoret. Chemie, Frankfurt 1821. 1 B. S. 584.) „wird Arseniksäure von Hydrothionsäure sehr langsam gelb gefärbt. Die in Salzsäure aufgelösten arseniksauren Salze werden durch Hydrothionsäure nach längerer Zeit gelb gefärbt."

Stunden einen gelben Niederschlag abgesetzt hatte. Man möchte im letzten Fall allerdings an eine Desoxidation der Arseniksäure denken und dem beistimmen, was Buchner in seiner Toxikologie sagt S. 403. „Arseniksäure und arseniksaure Salze werden von Schwefelwasserstoff und von Schwefelalkalien nicht verändert, auch dann nicht wenn man eine freie Säure hinzufügt. Bisweilen erscheint erst nach mehreren Stunden ein gelber Niederschlag; dieſs rührt entweder daher, daſs die Arseniksäure mit etwas arseniger Säure vermischt war" (was jedoch bei meinem Versuche nicht der Fall seyn konnte) „oder daſs der Schwefelwasserstoff, im Ueberschuſs angewandt, desoxydirend gewirkt hat."

II.

Bemerkung über Prüfung auf Arsenik.

Aus einigen im physikalischen Seminar zu Halle gehaltenen Vorträgen zusammengezogen,

von

Aug. Lud. Giseke.

1) Ueber Prüfung mit Kalkwasser.

Voran stehe eine kurze Darstellung einiger Versuche über diesen Gegenstand, welche in den an der hiesigen Universität gehaltenen chemischen Vorlesungen schon vor längerer Zeit angestellt wurden, und wozu folgende Stelle in dem vortrefflichen Lehrbuche der Chemie von Berzelius die nächste Veranlassung gab. Berzelius spricht in seinem Lehrbuche Bd. 2. (nach der Uebersetzung von Palmstedt) S. 152. von der chemischen Ausmittelung einer Arsenikvergiftung und führt die von Rose

gegebene Vorschrift mit einigen Zusätzen in der Art an: „Man zerschneidet die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenige Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas abscheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei der Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenigen Säure als arsenigsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst andern in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Alkali zusetzt, bis dafs die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugiefst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenigsaure Kalkerde vom Alkali in der Auflösung zurückgehalten wird."

Schon Hahnemann erinnert, dafs die arsenigsaure Kalkerde von jeder, auch der schwächsten, Säure, aufgelöst werde; dafs aber, wie Berzelius sagt, der arsenigsaure Kalk auch in einem Ueberschusse von Alkali auflöslich sey, diefs hatte bisher noch niemand bemerkt und widersprach auch den

vom Professor Schweigger darüber in den chemischen Vorlesungen angestellten Versuchen, welche zeigten, daſs arsenigsaurer Kalk selbst durch einen groſsen Ueberschuſs von Alkali nicht aufgelöst werde. Es wurde mit Arsenik vergifteten Flüssigkeiten, sowohl Aetzkali als Natron, als Ammoniak geflissentlich zugesetzt, und sogleich stellte sich bey Hinzubringung von Kalkwasser ein sehr starker Niederschlag des arsenigsauren Kalkes ein.

Professor Schweigger hielt diesen Gegenstand um so mehr einer wiederholten genauen Prüfung werth, da es ihm auffallend schien, daſs ein so ausgezeichneter Chemiker, wie Berzelius, den wir mit Recht als den ersten Analytiker unserer Zeit verehren, bei einer so einfachen chemischen Untersuchung in Widerspruch mit der Natur gekommen seyn sollte. Uebrigens scheint jener, von diesem sorgfältigen Naturforscher ausgesprochne Satz schon ziemlich geltend geworden zu seyn. So heiſst es in dem neuen sehr schätzbaren Handbuche der Pharmacie von Geiger, S. 431, daſs den durch Kalkwasser in reiner wäſserigen arsenigen Säure hervorgebrachten Niederschlag, sowohl freie Säuren, als auch Alkalien verschwinden machen: Und in Buchner's Toxikologie S. 405 steht: „Mit Kalkwasser giebt sowohl die arsenige Säure, als auch die Arseniksäure einen weiſsen Niederschlag. Um diesen zum Vorschein zu bringen, darf weder freie Säure, noch freies Kalkwasser vorhanden seyn." In der That aber kann ein groſser Ueberschuſs von Kalkwasser vorhanden seyn, ohne daſs der Erfolg gestört wird; vielmehr ist es

zweckmäfsig das Kalkwasser im Ueberschufs anzuwenden und eben deswegen empfiehlt Fischer *) mit Recht lieber die Arseniksolution in das Kalkwasser zu bringen, als umgekehrt zu verfahren, wie es gewöhnlich geschieht, weil selbst durch einen Ueberschufs von arseniger Säure der Kalkarsenik gelöst wird.

Wenn nun aber arsenigsaurer Kalk, sowohl als arseniksaurer Kalk, durch etwas vorherrschendes Kali, Natron, oder Ammoniak nicht aufgelöst werden, woher kam es dafs Berzelius keinen Niederschlag bei vorwaltendem Alkali erhielt? Folgender, vom Prof. Schweigger in den Vorlesungen über Chemie angestellter, Versuch wird darüber Aufklärung geben.

Man bereite eine arsenikalische Flüssigkeit, vertheile dieselbe in drei Gläser und bringe in das eine Glas einen Ueberschuß von Aetzkali, in das andere von Aetznatron und in das dritte von Aetzammoniak. Bei zugesetztem Kalkwasser wird in jedem Glase, auf dieselbe Weise, ein Niederschlag von arsenigsaurem Kalk entstehen. Nun setze man zu jedem der drei Gläser einige Tropfen Säure, z. B. Salpetersäure, doch so, dafs überall das Alkali vorherrscht. Während in den Gläsern mit Natron und Kali keine Auflösung des Niederschlags erfolgt, wird dieselbe sogleich beginnen in dem ammoniakhaltenden Glase, und endlich aller arsenigsaurer Kalk aufgelöst werden, wenn auch das Ammoniak von der zugesetzten Säure noch keinesweges gesättigt ist. Es versteht sich,

*) S. Journ. für Chem. und Phys. B. 6. der ältern Reihe S. 85.

dafs in allen drei Gläsern die Auflösung des Niederschlags erfolgt, sobald etwas Säure vorwaltet. Indefs der Niederschlag erscheint bei Sättigung der Säure mit Alkali sogleich wieder in dem kali- und natronhaltigen, keineswegs aber in dem ammoniakhaltigen Glase, es mag die Flüssigkeit auch noch so sorgfältig neutralisirt werden. Derselbe Versuch läfst sich leicht auf abgeänderte Weise anstellen, indem man z. B. Salmiak, oder salpetersaures Ammoniak, in eine arsenikhaltige Flüssigkeit bringt und dann Kalkwasser zusetzt, welches nun keinen Niederschlag mehr hervorzubringen im Stande ist, selbst wenn noch so viel Kalkwasser beigefügt, oder umgekehrt die arsenikalische Auflösung in Kalkwasser gegossen, ja auch Wärme zu Hülfe genommen, und die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Punkt abgeraucht wird, um die Auflösung concentrirter zu machen.

Man sieht also, dafs bei dem von Berzelius angeführten Versuch, wirklich, wie er ganz richtig bemerkt hat, kein Niederschlag erhalten wird, wenn man die salpetersaure Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, dessen er sich wahrscheinlich bediente. Aber nicht das Ammoniak als kaustisches Alkali, sondern das dabei entstandene salpetersaure Ammoniak verhindert die Entstehung des Niederschlags; und wählt man statt des Ammoniaks kaustisches Kali oder Natron zur Neutralisirung der Salpetersäure: so erfolgt mit Kalkwasser der Niederschlag des arsenigsauren Kalks sogleich, selbst wenn das Aetzalkali vorwaltet.

Diesen Versuchen zufolge ist bei der, im gehaltreichen Handbuche der analytischen Chemie, von

Pfaff angegebenen Methode, den Arsenik in einer vergifteten Flüssigkeit zu entdecken, gleichfalls eine kleine Berichtigung nöthig. Es heifst nämlich daselbst Bd. 2. S. 392. „Kann man den weifsen Arsenik nicht von dem übrigen Mageninhalt abtrennen, so kocht man das Ganze mit einer der Menge desselben angemessenen Quantität Wasser und Salpetersäure. Die gelb gewordene Flüssigkeit wird dann durch ein wollenes Tuch geseiht und mit Aetzammoniak neutralisirt, dann nöthigenfalls *sedimentirt* oder filtrirt, und die klar gemachte saure Flüssigkeit mit dem gesäuerten Leberluftwasser so lange versetzt, als eine citrongelbe Trübung entsteht. Statt des geschwefelten Wasserstoffs kann man sich auch des Kalkwassers bedienen, und den erhaltenen arsenigsauren Kalk mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver der Sublimation unterwerfen." Es ist aber offenbar aus den vorhin angegebenen Versuchen, dafs in dem letzten Falle, bei Anwendung des Kalkwassers, kein Niederschlag des arsenigsauren Kalks erfolgen wird, eben weil sich ein ammoniakalisches Salz in der arsenikalischen Flüssigkeit befindet.

Auch Roloff schlägt vor die Salpetersäure bei diesen Prüfungen mit ätzendem Kali oder Ammonium *) zu neutraliren. Wenn er sich des letztern häufig bedient hat: so ist leicht zu verstehen, warum er, abweichend von Rose's Vorschrift, nicht Kalkwasser, sondern Schwefelwasserstoff vorzugsweise bei diesen medicinisch gerichtlichen Prüfungen anzu-

*) S. Journ. d. Chem. und Phys. B. 7 (der ältern Reihe) S. 415.

wenden empfiehlt, weil man in der That mit Kalkwasser auf diese Art nicht zum Ziele gelangt.

Da die hier beobachtete Wirkung ammoniakalischer Salze, ähnlich der, welche Gärtner *) bei dem arsenigsauren Kupfer (Scheelgrün) wahrgenommen, wohl von doppelter Wahlanziehung abhängt, wobei übrigens eine weit gröſsere Verwandtschaft des Arseniks zu Ammoniak, als zu Kali oder Natron, vorausgesetzt werden muſs: so forderte mich Prof. Schweigger auf, über die Zersetzung des arsenigsauren Kalks durch ammoniakalische Salze, eine Reihe von Versuchen anzustellen. Ich verfuhr dabei auf folgende Weise:

A. Arsenige Säure wurde mit Kalkwasser gefällt und zu dieser Flüssigkeit, worin der arsenigsaure Kalk in Flocken schwebte, von folgenden Ammoniaksalzen im aufgelösten Zustande zugesetzt: salzsaures-, salpetersaures-, essigsaures-und schwefelsaures Ammoniak. Es erfolgte jedesmal eine vollkommene Auflösung des arsenigsauren Kalkes und die Flüssigkeit wurde klar. Setzte ich hingegen zu dieser Flüssigkeit, welche den arsenigsauren Kalk in Flocken enthielt, phosphorsaures oder kohlensaures Ammoniak, so schien zwar auch hierbei eine Einwirkung auf den arsenigsauren Kalk zu erfolgen; jedoch es blieb ein Niederschlag. Es findet hier offenbar eine doppelte Wahlanziehung Statt, indem Phosphorsäure oder Kohlensäure mit dem Kalk verbunden niederfällt, die arsenige Säure aber mit dem Ammoniak vereint gelöst bleibt, wie es sich aus folgender Prüfung ergiebt:

*) S. Journ. der Chem. und Phys. der ält. Reihe B. 7. S. 426.

a. Der Niederschlag welcher durch kohlensaures Ammoniak gebildet war, löste sich unter Aufbrausen in Essigsäure, und gab dann mit Wasser verdünnt, durch Zusatz von Kleesäure, einen weifsen Niederschlag von kleesaurem Kalk.

b. Die klare Flüssigkeit, welche über diesem Niederschlage stand, gab mit Hydrothionsäure eine gelbe Färbung, mit salpetersaurem Silber einen gelben und mit Kalkwasser einen weifsen Niederschlag.

c. Die Flüssigkeit, welche sich über dem Niederschlage befand, der durch phosphorsaures Ammoniak erzeugt worden war, gab mit Hydrothionsäure eine gelbe Färbung, mit salpetersaurem Silber einen gelben und mit Kalkwasser einen weifsen Niederschlag.

B. Wurde frischgefällter arsenigsaurer Kalk auf ein Filtrum gebracht und, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen und der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgelaugt war, dieser breiartige arsenigsaure Kalk eingetragen in flüssiges essigsaures-, salzsaures-, salpetersaures- und schwefelsaures Ammoniak, so erfolgte eine vollkommene Lösung; hingegen wenn er in phosphorsaures, oder kohlensaures Ammoniak eingetragen wurde: so blieb ein Niederschlag, der sich ganz so verhielt wie oben angegeben.

C. Gut ausgetrockneter arsenigsaurer Kalk wurde bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgelöst von salpetersaurem, salzsaurem und essigsaurem Ammoniak; aber beim Kochen mit diesen Salzen erfolgte eine klare Auflösung. Anders verhielt sich natürlich phosphorsaures Ammoniak, mit welchem gekocht der getrocknete arsenigsaure Kalk einen

Niederschlag zurückliefs, nämlich phosphorsauren Kalk.

2. Ueber Prüfung mit Iodstärke auf Arsenik.

Brugnatelli war der erste, welcher darauf aufmerksam machte, dafs die Iodstärke als Reagens auf arsenige Säure angewandt werden könne. Seine Abhandlung hierüber findet sich im Jour. für Chemie und Physik B. 20. S. 56. Nach ihm wird die Jodstärke durch arsenige Säure und Sublimatlösung entfärbt, die blaue Farbe wird aber durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bei der arsenigen Säure wieder hergestellt, aber beim Sublimat nicht. Die Iodstärke dient daher als sicheres Unterscheidungszeichen zwischen diesen beiden Giften.

Als ich vor einiger Zeit mit meinem Freunde Moritz Hecker Gelegenheit hatte der gerichtlichen Untersuchung einer angeblichen Arsenikvergiftung beizuwohnen, wandten wir, nachdem schon vollkommen ausgemittelt war, dafs keine Spur von Arsenik oder Sublimat, durch die hierüber entscheidenden Reagentien dargethan werden konnte, auch noch die Iodstärke an. Sie wurde von der zu prüfenden Flüssigkeit vollkommen entfärbt.

Diefs gab Veranlassung, dafs wir eine Reihe von Versuchen über die Entfärbung der Iodstärke und die Wiederherstellung ihrer verlornen Farbe unternahmen. Unsere Versuche bestätigten vollkommen was schon Stromeyer in Gilberts Annalen Bd. 49. S. 150, und Colin und Gaultier de Claubry (Journ. Bd. 13. d. ält. Reihe S. 453 — 457.)

gesagt haben. Blos die Blausäure und das blausaure Quecksilber können den dort schon angeführten Stoffen, als solche, die entfärbend auf die Iodstärke wirken, unsern Versuchen zu Folge, noch beigefügt werden. Daſs salpetersaures Quecksilberoxydul, eben so wie der Sublimat, die Iodstärke entfärben werde, lieſs sich ohnehin erwarten. Angemerkt verdient aber vielleicht zu werden, daſs während arsenige Säure so schnell die Iodstärke entfärbt, die reine Arseniksäure solches nicht thut, obwohl arseniksaures Kali und arseniksaures Ammoniak dieselbe entfärbt, worauf ein Zusatz von Schwefelsäure die verschwundene Farbe wieder herstellt. Auch rauchende Nordhäuser Schwefelsäure, sowohl concentrirt als bis zu einem gewissen Grade verdünnt, entfärbt die Iodstärke vollkommen; daher wird auch die blaue Farbe der durch arsenige Säure entfärbten Iodstärke nicht wieder durch einen Zusatz von rauchender Schwefelsäure hergestellt, sondern nur durch die rectificirte.

Entwickelt man aus der Nordhäuser Schwefelsäure durch Wärme das rauchende Wesen und läſst es in Iodstärke strömen, so wird diese sogleich entfärbt. Ja sogar als ich in einer Phiole 1 Theil schwarzes Braunsteinoxyd und 2 Theile Nordhäuser Schwefelsäure erwärmte, in der Absicht um die etwa im Vitriolöl befindliche schwefelige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, und die Dämpfe in verschiedenen Zeiträumen durch Iodstärke strömen lieſs: so wurde selbst dann noch, als die Mischung eine Viertelstunde gesotten hatte, die Iodstärke entfärbt. Indeſs würde man sich dennoch täuschen,

wenn man dem rauchenden Wesen, das nach F. C. Vogel's, Döbereiner's und Bussy's Versuchen als wasserleere Schwefelsäure zu betrachten ist, die Eigenschaft zuschreiben wollte die Iodstärke zu entfärben, verführt vielleicht durch das eigenthümliche, bis jetzt noch nicht gehörig aufgeklärte, Verhalten des rauchenden Wesens zu einem andern Farbestoff, nämlich dem Indig. Vielmehr zeigte sich bei den eben angeführten Versuchen die Iodstärke als das feinste Reagens auf schwefelige Säure. Denn bei einer wiederholten Behandlung Nordhäuser Schwefelsäure mit schwarzem Braunsteinoxyd gelangte ich endlich dahin, das rauchende Wesen in einem Zustande zu erhalten, wo es die Iodstärke nicht mehr entfärbte, also gänzlich frei von schwefliger Säure war. Auch ein anderer Versuch spricht dafür, daſs lediglich die in der Nordhäuser Schwefelsäure enthaltene schweflige Säure die Entfärbung der Iodstärke hervorbringt. Denn wenn nur so viele Tropfen dieser rauchenden Schwefelsäure zur Iodstärke gebracht werden, als gerade zur Entfärbung hinreichen, so wird schon ein kurzes Herumschwenken der entfärbten Flüssigkeit im Glase auf eine zuweilen überraschend schnelle Weise die Wiedererscheinung der verschwundenen blauen Farbe hervorbringen. Eben so gelingt diese Wiederherstellung, wenn die in der angegebenen Art entfärbte Iodstärke der Luft einige Zeit ausgesetzt wird. Noch schneller aber tritt diese blaue Farbe hervor, wenn man einige Tropfen Salpetersäure beifügt, ganz so wie dieſs bei der durch schwefelige Säure entfärbten Iodstärke der Fall ist.

Entfärbt man die Iodstärke durch Hydrothion-

säure, so wird die blaue Farbe nur dann wieder durch Schwefelsäure oder Salpetersäure hergestellt, wenn nicht mehr Hydrothionsäure, als eben zur Entfärbung nöthig war, angewandt wurde. Bei einem Uebermaaſse von Hydrothionsäure gelingt die Wiederherstellung der blauen Farbe allein dann, wenn die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt wird, wobei das Uebermaaſs von Hydrothionsäure entweicht. Es gelang mir nicht bei einem darüber angestellten Versuche, denselben Erfolg durch das Gefrieren zu bewirken, wodurch ich gleichfalls die überschüssige Hydrothionsäure auszutreiben hoffte, nach Analogie der S. 357 erzählten Erfahrung, daher sich vielleicht fragen läſst, ob die dort angeführte Ausscheidung des Schwefelarseniks durch das Gefrieren bloſs von Austreibung der überflüssigen Hydrothionsäure, oder vielmehr von der durch Erkältung begünstigten Krystallisationskraft abhänge.

Angemerkt verdient auch zu werden, daſs ein Zwiebelabsud die Iodstärke entfärbt, worauf Schwefelsäure die verschwundene Farbe wieder herstellt, ganz auf dieselbe Art wie solches bei dem Arsenik der Fall ist. Doch hiervon nachher.

Zum Schlusse noch folgende Bemerkung über die Iodstärke in ihrem Verhältniſse zum *Arsenik*. Weder Brugnatelli noch sonst jemand hat angemerkt, daſs allein frischbereitete Iodstärke als Reagens auf Arsenik brauchbar sey. Jedoch in den Vorlesungen über Chemie auf hiesiger Universität, zeigte sich die fast gänzliche Unbrauchbarkeit der nicht frisch bereiteten Iodstärke zum Zwecke dieser Prüfung. Selbst wenn die Iodstärke nur einen Tag alt

war, leistete sie nicht mehr Genüge. Folgende Versuche werden dieses darthun.

Es wurde in vier Gläser Jodstärke (bereitet durch Zutröpfeln von Iodalkohol zur Auflösung gekochter Stärke im kalten Wasser, welche durch ruhiges Stehen sich abgeklärt hatte) in gleicher Menge und in gleicher Farbestärke vertheilt. Das Glas *a* enthielt Iodstärke, welche so eben bereitet worden war, *b* solche die einen Tag alt war, *c* Iodstärke welche 14 Tage in einem verschlossenen Glase und *d* solche die 14 Tage in einem offenen Glase gestanden hatte. Die Iodstärke in dem Glase *a* wurde von vier Tropfen und die in *b* von zwölf Tropfen einer Arseniklösung entfärbt, hingegen in den Gläsern *c* und *d* erfolgte durch 24 Tropfen derselben Arseniklösung noch keine vollkommene Entfärbung. Nach zwey Stunden war die Flüssigkeit in dem Glase *c* vollkommen weifs, aber die in *d* war noch violett. Die Wiederherstellung der blauen Farbe gelang in dem Glase *a* durch 8 Tropfen vollkommen und in *b* durch 12 Tropfen Schwefelsäure minder vollkommen; die Flüssigkeit in den Gläsern *c* und *d* wurde erst durch 16 Tropfen Schwefelsäure wieder bläulich, keinesweges aber auch bei gröfserem Zusatze von Schwefelsäure gesättigt blau. Es möchte nicht leicht seyn, anzugeben, welche Veränderung in der Iodstärke, durch kurzes Stehen derselben an der Luft, wobei ihre Farbe durchaus nicht leidet, sondern ganz unveränderte Intensität behält, wohl vorgegangen seyn möchte. Vielleicht werde ich noch Gelegenheit finden, solches durch Versuche näher bestimmen zu können.

8. Verhalten des Zwiebelabsudes gegen einige Reagentien.

Da man öfters erwähnt findet, daſs sich ein Zwiebelabsud auf ähnliche Art gegen die Reagentien verhalte wie die arsenige Säure *), so wurde auch hierauf in den chemischen Vorlesungen Rücksicht genommen, um die anfänglich scheinbare Aehnlichkeit der Niederschläge zu zeigen, aber auch die Verschiedenheit, welche bei genauer Aufmerksamkeit sich ergiebt, hervorzuheben.

Ich stellte bei Wiederholung dieser Prüfung die Versuche folgender Maſsen an: eine klein zerschnittene Zwiebel wurde eine Viertelstunde mit destillirtem Wasser gekocht, dann der Absud filtrirt und mit folgenden Reagentien geprüft:

1) Die rothe Lösung des Chamäleons wurde in Gelb umgewandelt.

2) Die blaue Lösung des Kupferammoniaks wurde grünlich.

3) Iodstärke wird entfärbt, und die blaue Farbe durch Zusatz von Schwefelsäure wieder hergestellt.

4) Hydrothionsäure verändert den Zwiebelabsud nicht.

5) Kalkwasser bewirkt eine gelbe Färbung und nach einigem Stehen erfolgt ein gelblicher Niederschlag, der sich aber keineswegs, wie der arsenigsaure Kalk, in Ammoniaksalzen wieder auflöst, und auch von schwachen Säuren nicht verändert wird.

---

*) Siehe Berzelius Lehrbuch der Chemie B. II. S. 154.

6) Salpetersaures Silber bewirkt einen weifslichen Niederschlag, der sich durch Zusatz von Ammoniak vermehrt und ins Gelbe übergeht; bei mehr zugesetztem Ammoniak verschwindet er, entsteht aber wieder beim Neutralisiren mit Salpetersäure, und verschwindet bei einem Ueberschusse von Salpetersäure aufs Neue, ganz hierin ähnlich dem arsenigsauren Silber. Wird dieser Versuch jedoch einigemal wiederholt, so erfolgt dieser gelbe Niederschlag nicht wieder, obwohl nach mehreren Stunden ein bräunlicher sich einstellt, welcher eher mit dem verglichen werden könnte, der durch salpetersaures Silber mit Arseniksäure entsteht.

Demnach verhalten sich die drei erstgenannten Reagentien gegen einen Zwiebelabsud völlig so, wie gegen eine Auflösung der arsenigen Säure; aber Hydrothionsäure, Kalkwasser und salpetersaures Silber zeigen unverkennbare Unterschiede.

Notizen.

I.

Neue elektromagnetische Ansichten und Versuche, aus alten hieroglyphischen Bildern abgelesen.

(Eine in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle am 5. März 1825. gehaltene Vorlesung von J. S. C. Schweigger.)

Diese Vorlesung ist als ein Anhang zu der Abhandlung des Verf. über samothracische Geheimnisse (B. 7. d. J.) zu betrachten und kann daher nur für diejenigen verständlich seyn, welche diese Abhandlung nicht blofs flüchtig gelesen, sondern genau studirt haben. Es war zuerst davon die Rede, wie ganz aus der Luft gegriffen die fast allgemein geltend gewordene Fabel sey von einem Zeitalter der Phantasie, welches dem der Wissenschaft vorherging, worin man aber doch Vorgefühl und Ahnung, ja sogar bewufstlose Andeutung philosophischer nun entdeckter Wahrheiten finde. Blofs die Eitelkeit neuerer Zeit hat diefs erfunden. Das ganze Alterthum weifs nichts von einem solchen Zeitalter der Phantasie; aber einstimmig beziehen sich die alten Aegyptier, Phönicier, Griechen, und die Indier noch jetzt wie vor zwei Jahrtausenden, auf eine vorhistorische Periode

untergegangener Wissenschaft, aus deren Ueberresten die Mysterien hervorgingen und die damit zusammenhängende Volksreligion. Daſs jene durch eine groſse Fluth zu Grunde gegangene Vorwelt, vorkundig ihres Geschicks, selbst einige Anstalten in dieser Beziehung machte und wissenschaftliche Wahrheiten bildlich auf Säulen schrieb, dafür sind gleichfalls alterthümliche Zeugnisse vorhanden, von denen selbst de la Lande in seiner Astronomie einige anführt.

Die groſse Gewissenhaftigkeit der alten Künstler aber in Beibehaltung des ursprünglichen Typus, wenn von Bildnissen die Rede ist die auf Mysterien und Religion sich bezogen, läſst gleichfalls alterthümlich sich darthun.

Diese Thatsachen, welche der Verfasser jedesmal in der Einleitung zu seinen Vorlesungen über Urgeschichte der Physik mit aller dabei möglichen Strenge zu entwickeln pflegt, sollen hier bloſs flüchtig erwähnt werden, um Miſsverständnisse zu vermeiden. Denn bloſs in diesem Zusammenhange hat der Satz einen Sinn: daſs aus alterthümlichen hieroglyphischen (mythischen) Bildern neue physikalische Experimente abgelesen werden können, wovon hier ein Beispiel gegeben werden soll.

Zu dem Kreise der alten samothracischen Mysterien gehört ein zuerst in Millin's mythologischer Gallerie Tab. LXXX. No. 530. abgebildetes Basrelief des Mus. Borgia zu Velletri. „Zwei armirte Dioskuren, von denen der eine rechts, der andere links sich dreht, stehen getrennt durch drei Wassernymphen. Die eine Wassernym-

phe bewegt sich mit ihrer Schale gegen den einen, die andere gegen den andern der Dioskuren hin; im Begriffe die Richtung seiner Drehung mitzumachen. Die mittlere Wassernymphe aber steht indifferent, indem sie den Rücken kehrt. Unterhalb liegt ein Gott, der nach Millin ein Flufsgott mit einem Ruder im Arm ist, und der hinabdeutet in die Tiefe."

Der Verf. trug längst seine Deutung dieser Hieroglyphe, so wie mehrerer anderer ähnlicher damit zusammenhangender, in den Vorlesungen über Urgeschichte der Physik vor; vielfach aber abgehalten, die Richtigkeit seiner Deutung durch Anstellung des physikalischen Versuches zu bewahrheiten, gelangte er jetzt erst dazu, solches zu thun. Jenes Bild nämlich enthält in der That einen bisher in solcher Weise noch nicht angestellten elektromagnetischen Versuch, welcher zugleich durch grofse Einfachheit sich empfiehlt, und auch der Theorie nach etwas Neues enthält.

Betrachten wir das Bild etwas genauer, so mufs uns auffallen, dafs

1) die Dioskuren, welche sonst sich zu berühren pflegen, hier getrennt durch Wassernymphen ihre Bewegungen machen. Da wir den Elektromagnetismus mit Recht als Phänomen der geschlossenen Kette betrachten, so ist jenes Berühren der Dioskuren (welche, wie philologisch streng nachgewiesen wurde, die beiden Elektricitäten bezeichnen) bedeutungsvoll genug. Aber hier berühren sie sich nicht, sondern sind durch Wassernymphen verbunden; die Kette ist also nur unvollkommen geschlossen, oder vielmehr (wenn wir es strenger physikalisch nehmen wollen) sie wird in

jedem Augenblicke geöffnet und wieder geschlossen. Und das Phänomen der continuirlichen Drehung, oder der elektromagnetischen Rotation, scheint gerade auf diesem momentanen Oeffnen und Schliefsen der Kette zu beruhen. So auffallend dieser Satz den Physikern seyn wird, wenn sie an die am lebhaftesten im Quecksilber sich darstellenden Rotationen, oder gar an Cumming's thermomagnetische Rotations-Versuche denken: so ist dennoch der Widerspruch blofs scheinbar und mehrere andere von dem Verfasser angeführte Versuche, deren Erzählung hier zu umständlich seyn würde, sprechen für obige Ansicht. Aber wie dem auch seyn mag; wenigstens gelingt der Versuch in der Art, wie er hier im alterthümlichen Bild aufgezeichnet ist, sehr gut.

2) Die Dioskuren sind ritterlich dargestellt mit Speeren versehen und ihren Pferden, welche offenbar als Bild für die Schnelligkeit und Kraft der Elektricitäten dienen, deren Drehungen auch öfters in der Natur (bei Wasserhosen z. B.) sehr schnell und gewaltsam sind. Mit andern Worten: die Dioskuren sind in diesem hieroglyphischen Bilde armirt. Der letzte Ausdruck ist noch jetzt in der Lehre vom Magnetismus einheimisch, weil er sich naturgemäfs von selbst darbietet. Bezieht man ihn auf den Elektromagnetismus: so wird man nothwendig an elektromagnetische Multiplicatoren denken müssen, deren sich noch niemand bisher bei den elektromagnetischen Rotationsversuchen bedient hat. Der Verfasser selbst zwar wollte sogleich anfänglich seine Multiplicatoren zur Hervorbringung solcher continuirlicher elektromagnetischer Rotationen an-

wenden (s. A. L. Z. Nov. 1820. N. 296); indeſs wie solches auf die einfacheste und zweckmäſsigste Art anzufangen sey, lernte er erst aus jenem alterthümlichen Bilde. Wendet man nämlich, wie dieses Bild andeutet, die Multiplicatoren so an, daſs sie sich im Wasser drehen können (also auf Spitzen ruhend, die mit den elektrischen Polen zusammmenhangen): so entsteht nothwendig die Form von zwei Dioskurenhüten, welche bekanntlich oftmals auch allein, statt der Dioskuren, abgebildet werden. Und wirklich nehmen auch die von der Natur gebildeten elektromagnetischen Multiplicatoren (wenn man die Wasserhosen, wozu guter Grund vorhanden, aus diesem Gesichtspunkte betrachten will) dieselbe Gestalt an. Interessant aber ist es, jene von Draht *in* Form von zwei Dioskurenhüten geschlungenen Multiplicatoren sich mit verstärkter Kraft so *herum im* (salzsauren) Wasser drehen zu sehen, daſs zugleich der eine rechts, der andere links sich bewegt. Und dieſs ist noch dazu der allereinfachste Versuch in dieser Gattung, von dem man hätte glauben sollen, daſs er gleich anfänglich (nachdem die allgemeine Idee dazu schon im Herbste 1820 deutlich ausgesprochen war) sich hätte darbieten sollen, während vielmehr alle bisher ausgedachten Apparate um die positive und negative Drehung zugleich zu sehen ganz unbehülflich waren und höchstens nur sehr unvollkommen die Erscheinung darstellten.

Noch vieles ist darüber zu sagen, denn noch manche andere Anwendung lassen dieſe Multiplicatoren zu. Es ist auffallend, daſs sich überhaupt der Multiplicatoren noch niemand zu dieser Gattung von

Versuchen und eben so wenig zur Darstellung der elektromagnetischen Richtung nach Nord und Süd (wozu Ampère und alle die den Versuch wiederholten blofs den einfachen gebogenen Draht anwandten, der den Gebrauch sehr starker Elektricität nothwendig macht) bediente, während zu diesem Zwecke sogar die alte vom Verfasser zuerst angegebene Form derselben ausreicht. Ausführlicher soll von allen diesen Dingen in einem folgenden Hefte dieses Jahrbuches der Chemie und Physik die Rede seyn.

Zum Schlufs theilte der Verfasser noch einige, aus seinen akademischen Vorträgen über Urgeschichte der Physik entlehnte, Bemerkungen mit über ein in Winkelmanns Mon. ined. 45. und in Millins Gallerie 88. (Kupferpl. XXVII.) abgebildetes Basrelief der Villa Borghese, welchem höchst wahrscheinlich der Urtypus einer Hieroglyphe zu Grunde liegt, worin das Verhältnifs bezeichnet wird des Elektromagnetismus zum Lichte, eine Entdeckung nach welcher gegenwärtig unsere Physik strebt. Aber diese Hieroglyphe ist sehr zusammengesetzter Natur und schwer zu erklären. Wer Mufse hat mag darüber nachdenken, und Versuche aus ein und dem andern bei der Betrachtung derselben sich dem Naturkundigen darbietenden Gesichtspunkte anstellen.

II.

Ueber das Erglühen des Platinaschwamms;

von

G. F. Dana. *)

Bei Wiederholung der Döbereiner'schen Versuche fand ich, dafs wenn man Aether oder Alkohol auf gleiche Art auf Platinaschwamm leitet, wie diefs mit einem Strome von Wasserstoffgas geschieht, dieser ebenfalls lebhaft erglüht. Es ist jedoch hierbei nothwendig, das Platin etwas zu erwärmen ehe man es den Dämpfen aussetzt, obgleich nur zu einem solchen Temperatur-Grade, wobei man es noch bequem in der Hand halten kann. Ich habe diese Beobachtung mit Dämpfen von Flüssigkeiten noch nirgends angeführt gefunden.

III.

Wiederholungen von Döbereiners neuen eudiometrischen Versuchen.

Schon Children und Daniell wiederholten Döbereiners eudiometrischen Versuch mit Platin, und fanden ihn vollkommen genau. Auf eine bewunderns würdige Weise, sagen sie, sei das Platinpulver geeignet zu eudiometrischen Versuchen (s. Journ. of Science N. XXXII. S. 374.) Auch Turner (s. Edinb. phil. Journ. N. XXI. Jul. 1824. S. 99—113)

*) Aus Silliman's Amer. Journ. Bd. 8. S. 198. übersetzt vom Dr. Meifsner.

empfiehlt Döbereiners Verfahren, als das genaueste. Wohl bei 50 Versuchen, sagt er, habe er Döbereiners Kugeln aus Platinastaub und Pfeifenthon (dem zuweilen auch etwas Kieselerde beigefügt war) gebraucht, ohne eine Verminderung ihrer Kraft wahrzunehmen. Und wenn diese Kraft sich vermindert, was leicht bei Berührung heifser Kugeln mit Quecksilber geschieht, so reicht es hin, sie am Löthrohr einige Minuten lang heftig zu glühen, um die alte Kraft wieder zu erwecken. Kräftiger sogar, nämlich auf geringere Mengen Hydrogen (wenn dieses nur im Maasverhältnifs 1 : 13 oder 1 : 15 der atmosphärischen Luft beigemengt war) wirkten diese Platinkugeln als elektrische Funken, weil diese nicht mehr, aber wohl die Kugeln, in solchen Mischungen Wasserbildung bewirkten. Turner fand in einer Reihe von Versuchen den Gehalt der atmosphärischen Luft an Oxygen 20,3; 20,3; 20,7; 21,0; 21,3; 21,7 also im Mittel 20,88 oder 21 ganz so wie F. C. Vogel in seiner trefflichen (B. V. S. 265. der ältern Reihe dieses Journals mitgetheilten) Abhandlung ihn durch sehr genaue Versuche mit Volta's Eudiometer bestimmte.

IV.

Methode die Farbe des rothen Kohls aufzubewahren,

von

G. T. Bowen.

(Aus dem American Journal of science Vol. VIII. No. 1. May, 1824. S. 112.)

Es ist bekannt, dafs ein Aufgufs des gemeinen rothen Kohls eines der besten Prüfungsmittel auf Säuren und Alkalien ist. Und diese Flüssigkeit hat noch den Vorzug vor Lackmus, dafs sie nicht nur durch Säuren geröthet, sondern auch durch Alkalien grün gefärbt wird. Ein grofser Uebelstand bei die-

sem Kohlaufguſs ist seine Geneigtheit zu verderben, und ich habe in keinem chemischen Buche eine Methode angeführt gefunden, ihn zum Gebrauch aufzubewahren. Die rothe Flüssigkeit, welche sich durch Zusatz einer Säure zu diesem Aufgusse erzeugt, kann lange Zeit unverdorben aufgehoben werden; um sie aber zu gebrauchen ist es nöthig die blaue Farbe durch ein Alkali wieder herzustellen; aber die Feinheit dieses Reagens wird dabei benachtheiligt. Ich fand, daſs dieses Probemittel so bereitet werden kann, daſs es sich nicht nur mehrere Monate hält, sondern auch seine eigenthümliche Farbe und Zartheit nicht verliert.

Wenn die Blätter des Kohls im warmen Alkohol digerirt werden, so löset sich der Farbestoff ganz auf, und man erhält eine rothe Tinctur, die an der Luft blau wird. Nachdem ein Theil Alkohol davon abdestillirt worden, muſs man das übrigbleibende bei einer gelinden Hitze abdunsten, bis eine Masse von der Consistenz eines dicken Syrups zurückbleibt. Wird das auf diese Weise erhaltene Extract in genau verschlossene Flaschen gebracht, so läſst es sich Jahre lang aufheben. Bei dem Gebrauch ist es bloſs nöthig einen kleinen Antheil Wasser beizufügen worin es leicht auflöslich ist, während der Zusatz einer Säure oder eines Alkali die entsprechende Wirkung hervorbringen wird. Soll dieses Prüfungsmittel zur Entdeckung kleiner Quantitäten Kohlensäure angewandt werden, so ist es nöthig dasselbe schwach grün zu färben durch den Zusatz eines verdünnten Alkali. Die Kohlensäure wird dann die blaue Farbe wieder herstellen durch Sättigung des Alkali. Reagirende Papiere können auch durch Hülfe der alkoholischen Kohltinctur bereitet, und, wenn sie durch Eintauchung in eine verdünnte alkalische Auflösung grün gefärbt worden, in allen Fällen angewandt werden, in welchen man sich gewöhnlich des Lackmuspapieres bedient.

V.

Ueber das Selenium.

Der von Berzelius entdeckte höchst merkwürdige Stoff das Selenium gehört zur Zeit noch unter die seltensten und kostspieligsten Stoffe. Selbst der berühmte Entdecker desselben klagt über die geringe Menge, in welcher er das Selenium habe darstellen können. Es ist zwar wahr, dafs man seit der Entdeckung dieses Stoffs ihn in einigen Schwefelkiesen, in dem Schwefelschlamm einiger Vitriolölfabriken, und in einigen wenigen Sorten concentrirter Schwefelsäure selbst gefunden hat, aber in so geringer Menge, dafs dadurch die Abscheidung des Stoffes ungemein vertheuert wird. Aus 1000 Pfund selenhaltiger Schwefelsäure wird man kaum im Stande seyn, mehr als 1 Drachme Selen zu gewinnen, und in der gröfsten Schwefelkammer setzt sich jährlich kaum 4 Pfund Schlamm ab, aus welchem höchstens 7 bis 8 Procent Selen mit grofser Arbeit und Kosten zu gewinnen; und aus den Schwefelkiefsen selbst ist es um so weniger darzustellen. Eine Menge Chemiker haben daher diesen Stoff noch nie gesehn, noch weniger Versuche damit anstellen können, und da ich nun aus einer ganz noch unbekannten Quelle so glücklich war eine Quantität dieses Stoffes zu ziehen, so erbiete ich mich solchen an Freunde der Wissenschaft für den billigen Preis die Drachme zu 1 Frd'or abzulassen, doch mufs ich um baare und portofreie Bestellung bitten. *)

Erfurt den 1. März 1825.

Dr. Joh. Barth. Trommsdorf,
Hofrath, Ritter des Königl. Preufs. rothen Adler-Ordens etc.

*) Noch mufs ich bemerken, dafs wenn der Vorrath vergriffen ist, ich vielleicht nicht wieder im Stande seyn dürfte welches liefern zu können.

VI.

Programme
de la Société Teylerienne,
pour l'année 1825. *)

La Société de Teyler propose la question suivante:

„On desire un exposé très succinct de progrès successifs, „qu'on a faits depuis le milieu du dernier siècle dans la con„naissance des trois règnes de la Nature? — Ou bien, quel „étoit l'état des connaissances dans les différentes parties de „l'Histoire Naturelle, avantque Linné commençat à ranger „dans un ordre systematique les objets de cette science? — „Jusqu'à quel point a-t-elle été étendue par les travaux de „ce Naturaliste? — Quels ont été, depuis sa mort jusqu'à la „fin du 18me siècle, les progrès dans toutes les parties de „cette science? — Jusqu'à quel point ont elles été étendues, „et quelles nouvelles lumières ont elles reçues depuis le com„mencement de ce siècle? — Quelles circonstances ont été „avantageuses, quelles au contraire ont été nuisibles aux pro„grès de l'Histoire Naturelle, surtout dans la dernière épo„que? — Qu'est ce qu'on doit desormais éviter dans les tra„vaux, qui tendent à l'avancement de cette science, et com„ment doit-on les diriger, afin de ne point tomber dans des „dépenses et des peines inutiles? — Quels sont enfin les mo„yens les plus propres à étendre les différentes parties de „l'Histoire Naturelle, et à acquerir des connaissances plus „approfondies dans chacune d'elles."

Les citations à faire doivent se tirer des éditions originales.

La Société offre pour la réponse la plus satisfaisante une Medaille d'or de 400 florins d'Hollande, valeur intrinsèque. On peut répondre en Hollandois, Latin, François, Anglois et Allemand, mais seulement en caractère Italien. Les réponses doivent être adressées à la Fondation Teylerienne avant le 1. Avril 1826, pour être jugées avant le 31. Decembre de la même année.

---

*) Die von gelehrten Gesellschaften eingesandten Preisaufgaben werden geflissentlich stets in der Sprache abgedruckt, worin die Gesellschaft sie publicirt. d. H.

Ueber

Hydroiodsäure als Reagens für Platin.

Vom

Prof. Pleischl in Prag.

Herr Silliman *) prüfte das Verhalten der Hydroiodsäure gegen Metallauflösungen, und glaubt in ihr ein sehr empfindliches Reagens auf Platin gefunden zu haben, indem Hydroiodsäure in ein Platinsalz getröpfelt, darin, selbst wenn es sehr verdünnt ist, fast sogleich (wenn die Salzauflösung etwas concentrirter ist, sogleich) eine dunkel-weinrothe oder rothbraune Färbung bewirkt, welche nach einigen Minuten intensiver und nach 10 Minuten noch auffallender wird. Läfst man die Auflösung einen oder zwei Tage stehen: so bedeckt sich ihre Oberfläche, wie die Seiten des Gefäfses, mit einer Haut von metallischem Platin.

Silliman sagt ferner, dafs keine andere metallische Substanz ähnliche Resultate gebe, daher Hydroiodsäure ein gutes Reagens für Platin sey.

Da jedoch Silliman eine solche Hydroiodsäure, welche aus Phosphoriod bereitet war, daher Phosphorsäure enthielt, in Anwendung brachte, und selbst es ungewifs läfst, ob nicht die Phosphorsäure hier mit thätig gewesen sey: so beschlofs ich

*) Schweiggers Journal 42. 1. 121.

einige Versuche hierüber anzustellen. Die von mir gebrauchte Hydroiodsäure wurde dadurch bereitet, dafs Iod in Wasser vertheilt einem Strome Hydrothionsäure ausgesetzt und zur Vertreibung des überflüssigen Schwefelwasserstoffgases erhitzt wurde; sie war jedoch nicht frisch bereitet, (nicht mehr wasserklar) sondern durch ausgeschiedenes Iod etwas, wiewohl sehr unbedeutend gefärbt. Sie verhielt sich wie folgt:

Salzsaures Platin (mäfsig verdünnt) wurde durch sie alsogleich dunkelroth gefärbt, und nach wenigen Minuten erfolgte ein schwarzer Niederschlag. Nach 4 Stunden war an der Oberfläche ein ausgezeichnet schöner Metallglanz bemerkbar. Die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit war dunkel hyazinth-roth.

Im salzsauren Platin (so stark verdünnt, dafs die Flüssigkeit nur sehr schwach gefärbt erschien), bewirkte bis zur wasserklaren Flüssigkeit (also ebenfalls sehr stark) verdünnte Hydroiodsäure alsogleich eine dunklere Färbung; nach 4 Stunden war die Flüssigkeit weingelb ohne Spur einer Trübung oder eines Niederschlages und ohne Spur von Metallglanz, von welchem letztern auch nach 24 und 48 Stunden nichts bemerkt werden konnte, obschon jetzt einige schwarze Flöckchen am Boden lagen.

Mäfsig verdünntes salzsaures Palladium verhielt sich wie mäfsig verdünntes salzsaures Platin; nur schien es mir, dafs der schwarze Niederschlag sich eher zu Boden setzte, als im Platinsalze. Nach 4 Stunden waren von dem Metallglanze nur

schwache Spuren vorhanden, eben so nach 24 und 48 Stunden. Die überstehende Flüssigkeit war etwas lichter roth gefärbt, als bei dem Platin, wiewohl nicht bedeutend, und nur bei unmittelbarer Vergleichung bemerkbar. Zwei Tropfen der zur wasserhellen Flüssigkeit verdünnten Hydroiodsäure verursachten in salzsaurer Palladiumlösung, welche so weit verdünnt war, dafs die Flüssigkeit nur schwach gelb gefärbt erschien, augenblicklich eine dunkelroth-braune Färbung. Nach 4 Stunden lag ein schwarzer Niederschlag am Boden des Gefäfses; die überstehende Flüssigkeit war goldgelb, und ohne Spur eines Metallglanzes, eben so nach 24 und 48 Stunden.

Salzsaures Gold (stark verdünnt) wurde durch sehr stark (wasserhell) verdünnte Hydroiodsäure alsogleich etwas dunkler gefärbt; nach 4 Stunden lag ein schön gelber Niederschlag am Boden.

Im nicht verdünnten salzsauren Gold bewirkte die concentrirte Säure alsogleich einen gelben Niederschlag, der über Nacht noch eine schönere Farbe annahm, aber keinen Metallglanz besafs.

Chromsaures Kali,
Wolframsaures Ammoniak,
Salpetersaures Nikel,
Salpetersaures Kobalt und
Salpetersaures Uran erlitten keine sichtbare Veränderung, auch nach 24 Stunden war nichts bemerkbar.

Salpetersaures Wismuth wurde durch concentrirte Hydroiodsäure sogleich schwarz getrübt, und bald darauf setzte sich ein schwarzer Bo-

densatz ab. Vom Metallglanz war nichts bemerkbar, auch nach 24 Stunden nicht; die Flüssigkeit beinahe ungefärbt.

Schwefelsaures Kupfer (stark verdünnt) erlitt durch stark verdünnte Säure keine sichtbare Veränderung.

Schwefelsaures Kupfer (nicht verdünnt) wurde durch nicht verdünnte Säure sogleich gelblich getrübt, und bald eben so gefällt. Nach 24 Stunden war der Niederschlag röthlich.

Die eben angeführten Versuche zeigen, daſs auch die Hydroiodsäure ohne Phosphorsäure das salzsaure Platin dunkelroth färbe, darin einen schwarzen Niederschlag bewirke und den Metallglanz an der Oberfläche der Flüssigkeit hervorbringe und in sofern als ein Reagens auf Platin dienen könne; sie zeigen aber auch zugleich, daſs das salzsaure *Palladium* gegen Hydroiodsäure in Beziehung auf Färbung und Fällung dem Platin sich sehr ähnlich verhalte, nur durch den mangelnden Metallglanz selbst bei concentrirteren Salzlösungen sich davon unterscheide, welcher Metallglanz jedoch bei sehr stark verdünnter Platinauflösung ebenfalls nicht zum Vorschein kommt.

Eisenglimmerschiefer
als
Gebirgsart im Hundsrücker Gebirge entdeckt;
eine Mittheilung
von
Dr. J. Nöggerath.

Ganz kürzlich sandte mir mein verehrter Freund, Herr Bergrath und Berg-Amts-Director Schmidt in Siegen, einige Stücke der fraglichen merkwürdigen Gebirgsart in Begleitung nachfolgender Zeilen:

„Ich sende Ihnen hierbei Exemplare einer von mir schon vor zwölf Jahren am südlichen Fuſse des Sohnwaldes und zwar zwischen Winterburg und Gebroth *), nicht weit von der Grenze des Uebergangsgebirges mit dem Steinkohlengebirge, jedoch noch in Ersterm aufgefundenen Gebirgsart, welche nichts anders als Herrn von Echwege's Eisenglimmerschiefer seyn kann. Da es nicht ohne Interesse seyn dürfte, das Vorkommen eines so seltenen Gesteins zur allgemeinen Kunde zu bringen, so stelle ich Ihnen anheim, von dieser Nachricht Gebrauch zu machen. Das specifische

*) Der Sohnwald macht einen integrirenden Theil des sogenannten Hundsrücken aus. Gebroth liegt auf der Straſse, welche über Sponheim von Kreuznach nach Simmern führt. N.

Gewicht, welches natürlich wegen der bald grössern, bald geringern Beimengung von Eisenglimmer verschieden ist, habe ich zwischen 3,186 und 3,321 ausgemittelt, und das Gestein folgt nach dem Rösten dem Magnete.“

Die Stücke der erhaltenen Gebirgsart stimmen vollkommen mit von Eschwege's Beschreibung *) des Brasilianischen Eisenglimmerschiefers überein. Es ist ein körnig-schieferiges Gemenge von Eisenglimmer und Quarz: der Eisenglimmer ist dunkel eisenschwarz und stark glänzend; der Quarz graulich weiſs und kleinkörnig. Der Eisenglimmer scheint vorzuwalten, weil er sich in seinen dünnen Schüppchen nicht allein überall zwischen den Quarz legt und dessen Körner umhüllt, sondern auch die mehr ausgezeichneten schieferigen Absonderungen ganz überzieht, so daſs der Quarz auf *diesen gar* nicht, sondern bloſs auf dem Querbruche sichtbar wird in ähnlicher Art, wie sich der Quarz bei manchem flaserigen Gneis auch nur auf dem Querbruch erkennen läſst. In der Wirklichkeit ist aber doch der Quarz der vorherrschende Gemengtheil des Eisenglimmerschiefers, denn ein Gemenge von Eisenglimmer und Quarz in gleichen Volum-Quantitäten würde ein specifisches Gewicht von etwa 3,90 *haben* müssen **), während Herr Bergrath Schmidt dasjenige unserer Gebirgsart nur von 3,186 bis 3,321 fand.

*) Vergl. v. Eschwege's geognost. Gemälde von Brasilien. Weimar 1822. S. 21. und Gilbert's Annal. LXV. S. 416. N.

**) Die mittlere spec. Schwere des Eisenglanzes zu 5,15 und die des Quarzes zu 2,65 angenommen. N.

Fremdartige Gemengtheile bemerke ich in den vorliegenden Stücken der Gebirgsart nicht.

Wenn gleich dieser Eisenglimmerschiefer sich in seinem relativen Alter wesentlich von dem Brasilianischen unterscheidet, so verdient es doch wegen der so vollkommenen petrographischen Uebereinstimmung noch näher untersucht zu werden, ob er den dem Letztern so eigenthümlichen Gehalt an gediegen Gold ganz ausschliefst. Der Brasilianische Eisenglimmerschiefer steht ohngefähr auf gleicher Alterstufe mit Itakolumit und Ur-Thonschiefer; er bildet meilenweit erstreckte Lager von 6 bis 10 Lachtern Mächtigkeit. Der Sohnwalder Eisenglimmerschiefer gehört indessen zuverlässig der Uebergangsformation an. Sein näheres geognostisches Verhalten ist mir gegenwärtig noch nicht bekannt; das Königl. Preufs. Rheinische Ober-Berg-Amt wird dasselbe aber näher untersuchen lassen, und hoffentlich werde ich dadurch bald in den Stand gesetzt, darüber genauere Nachrichten mittheilen zu können.

Ueber

die

Verbindung des Schwefels mit Wasser,

vom

Prof. Gustav Bischof in Bonn.

In mehreren chemischen Werken *) findet man die Behauptung aufgestellt, dafs der Schwefel mit Wasser eine Verbindung, ein Schwefelhydrat, darstellen könne. Unter andern soll ein solches Hydrat erhalten werden, wenn geschmolzener Schwefel und Wasser zusammen kommen. Um diese Angabe zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

I.

Schwefelblumen schmolz ich bei gelindem Feuer, und gofs die geschmolzene Masse in kaltes destillirtes Wasser. Nach Abgiefsung desselben wurde der geschmolzene Schwefel in Stücken, so grofs wie eine Bohne, zerschlagen und unter der Luftpumpe mittelst Schwefelsäure 2 Tage lang ausge-

*) z B. in dem vortrefflichen Handbuche der theoret. Chemie von Gmelin B. 1. S. 193., ferner in Wolff's Lehrbuche der Chemie, nach den neuesten Werken von Murray, Thenard Thomson, B. 1. S. 480. u. s. w.

trocknet. Hierauf brachte ich 98,3 Gran dieses ausgetrockneten Schwefels in eine, an dem einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, leitete das offene Ende in den Quecksilberapparat, erhitzte nach und nach bis zum Schmelzen und endlich bis zum gelinden Sieden des Schwefels. Schon als der Schwefel schmolz, entwickelten sich einige, kaum merkliche Spuren von Feuchtigkeit; bei stärkerer Erhitzung konnte aber durchaus kein Wasser mehr ausgetrieben werden. Der ganze Gewichtsverlust des Schwefels betrug nur 0,27 Gran. Erwägt man nun, daſs ein Theil des Schwefels während der Erhitzung in dem Sauerstoff der in der Glasröhre eingeschlossenen atmosphärischen Luft verbrennen muſste; so kann man nicht einmal jenen Gewichtsverlust von 0,27 Gran allein auf Rechnung des Wassers schreiben. Wollen wir ihn aber auch ganz für entwickeltes Wasser nehmen, so beträgt die Menge desselben doch viel zu wenig, als daſs wir hier eine eigentliche chemische Verbindung annehmen dürften. Wahrscheinlich war diese so äusserst geringe Menge Feuchtigkeit in den Poren des Schwefels mechanisch eingeschlossen, und wurde selbst unter der Luftpumpe zurückgehalten; denn ich habe wenigstens häufig beim Austrocknen ähnlicher Substanzen unter der Luftpumpe, die Bemerkung gemacht, daſs auch nach lang anhaltendem Austrocknen doch noch Spuren von Feuchtigkeit während des Erhitzens sich entwickelten. Es mag dieſs übrigens seinen Grund auch darin haben, daſs sich auf solche ausgetrocknete Substanzen beim Zulassen der atmosphärischen Luft und beim Einbringen in die Glasröhre, wenn es auch

noch so schnell geschieht, etwas Feuchtigkeit aus der Luft niederschlägt. Ich glaube mich demnach zur Annahme für berechtigt halten zu dürfen, dafs der geschmolzene und in Wasser gegossene Schwefel von demselben durchaus nichts chemisch mit sich verbindet.

II.

Thomson giebt an, dafs der aus irgend einer wässrigen Auflösung niedergeschlagene Schwefel ein Hydrat sey, und dafs die weifse Farbe, womit er erscheint, von diesem Wassergehalt herrühre. Um auch diese, in mehrere chemische Schriften übergegangene, Behauptung auf experimentellem Wege zu prüfen, löste ich Schwefelleber, die durch Zersetzung von schwefelsaurem Kali durch Kohle in der Schmelzhitze erhalten worden, die also nach Berzelius's Untersuchungen aus K + 2 S zusammengesetzt ist, im Wasser, und zersetzte sie durch concentrirte Schwefelsäure. Der Niederschlag wurde so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als das Abwaschewasser noch auf salzsaurem Baryt reagirte. Das hierauf lufttrocken gewordene blafsgelbliche Schwefelpulver im Vacuo mittelst Schwefelsäure ohngefähr zwei Wochen lang ausgetrocknet, wog 51,51 Gran. In einer Glasröhre nach und nach bis zum Kochen des Schwefels erhitzt, zeigte sich auch nicht eine Spur von Feuchtigkeit; ich konnte auch durch den Geruch nur äusserst geringe Spuren von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäuregas wahrnehmen. Ersteres betrug so wenig, dafs ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papier kaum und nur an

einigen Stellen gefärbt wurde, als ich es an die Mündung der Röhre, die übrigens während des Erhitzens mit Quecksilber gesperrt war, brachte. Der geschmolzene und wieder erkaltete Schwefel hatte auch nicht einmal $\frac{1}{100}$ Gran an Gewicht verloren. Ich glaube demnach aus diesem Versuche folgern zu dürfen, dafs auch der sogenannte präcipitirte Schwefel kein Hydrat sey, wie man bisher hin und wieder annahm. Eben so wenig kann ich die äusserst geringe Menge Schwefelwasserstoff, die sich beim Erhitzen dieses Schwefelniederschlags entwickelte, für wesentlich halten, und ich glaube daher nicht, dafs man berechtigt ist, denselben für eine eigentliche Verbindung von Schwefel mit einem geringen Antheil Schwefelwasserstoff zu halten *).

Beim Schmelzen dieses Schwefelpulvers fiel mir die dunkle, schwärzliche Farbe auf, die der geschmolzene Schwefel annahm. Hielt ich die Glasröhre mit dem geschmolzenen Schwefel gegen das Licht, so zeigte sie sich fast undurchsichtig. Auch nach dem Erkalten behielt der Schwefel diese dunkle Farbe. Die Glasröhre war an der innern unteren Fläche, wo der geschmolzene Schwefel gestanden hatte, ganz geschwärzt, und nur an der obern Seite, wo sich Schwefel sublimirt hatte, zeigte er sich hellgelb wie gewöhnlicher sublimirter Schwefel. Ich schnitt die Röhre am untern zugeschmolzenen Ende, wo der Schwefel die ganze Röhre ausfüllte, ab. Hier zeigte sich derselbe sehr dunkelbraun, von strahligem Gefüge und so glänzend wie ein natürli-

*) Vergl. Berzelius Lehrb. der Chemie von Blöde. B. 1. S. 239.

ches Schwefelmetall, fast wie Antimonium crudum. Sollte vielleicht dieser Schwefel kohlehaltig gewesen seyn? — Es könnte wohl seyn, dafs eine durch Zersetzung des schwefelsauren Kali's durch Kohlenpulver erhaltene Schwefelleber etwas Kohle aufnähme; die grüne Färbung, welche häufig die filtrirte wässerige Lösung einer solchen Schwefelleber annimmt, würde wenigstens dafür sprechen. Ich habe versäumt, diesen Schwefel weiter zu untersuchen.

Dafs auch der krystallisirte Schwefel kein Wasser enthalte, geht aus meiner früheren, in dieser Zeitschrift B. VI. S. 275. n. R. mitgetheilten Untersuchung hervor; denn wollen wir auch annehmen, dafs der dortige Verlust von 0,043 Gran auf 4,78 Gran ganz von Wasser herrühre, (was übrigens keinesweges der Fall seyn kann, da einige feine Schwefelstäubchen verloren gingen) so würde *diefs* doch nur einen Gehalt von 0,009 Wasser anzeigen, welches ohne Zweifel nur mechanisch eingeschlossenes Wasser war, da jener zur Analyse verwandte Schwefelkrystall nicht im Vacuo ausgetrocknet worden war.

Nun hat zwar Herr Prof. Ficinus den erdigen Schwefel von Lesoni bei Civitella in Toscana *) analysirt, und denselben als ein ziemlich reines *Hydrat* erkannt; allein da er nur 0,013 Wasser sammelte, und den Schwefel nicht vorher unter der Luftpumpe ausgetrocknet hatte: so möchte man dieses Wasser wohl nicht für wesentlich halten dürfen. Für diese Ansicht sprechen auch stöchiometrische Gründe; denn angenommen, jene 0,013 Wasser

*) Vorliegendes Journ. B. IV. S. 196. n. R.

seyen chemisch mit dem Schwefel verbunden gewesen: so müßte dieses Hydrat aus nahe 42 Verhältnißtheilen Schwefel und 1 Verhältnißtheil Wasser zusammengesetzt gewesen seyn, ein Mischungsverhältniß, welches nicht mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist.

So möchte denn auch das mehlige, mehr hellgelbe, fast weiße Pulver, das die Schwefelquellen, wie namentlich die von Nenndorf, Eilfen, Aachen u. s. w. absetzen, und das Hr. Professor Pfaff *) für ein problematisches Schwefelhydrat hält, bloß ein mechanisches Gemeng aus Schwefel und Wasser seyn.

Es läßt sich übrigens noch die Frage aufwerfen: ob wir wohl berechtigt sind, ein Hydrat nur dann für ein solches zu erklären, wenn dessen Wassergehalt nicht im luftleeren Raum, sondern bloß in erhöhter Temperatur fortgetrieben werden kann? — Ich glaube diese Frage mit Ja beantworten zu können, da, so viel mir bekannt ist, keine als ein wirkliches Hydrat erkannte Substanz ihr Wasser unter der Luftpumpe fahren läßt; ja da sogar mehrere Hydrate nicht einmal in der stärksten Glühhitze ihr Wasser fahren lassen. Daß indeß Hydratwasser von Krystallwasser wohl zu unterscheiden ist, versteht sich von selbst; denn da die verwitternden Salze ihr Krystallwasser schon unter dem gewöhnlichen Drucke der Luft abgeben: so werden sie dieses im luftverdünnten Raume um so leichter thun.

---

*) dessen Handb. der analyt. Chemie. B. II. S. 162.

Wenn nun aber durch das Vorstehende es wenigstens sehr unwahrscheinlich gemacht worden ist, dafs der Schwefel ein Hydrat darstellen könne: so bleibt uns unter allen einfachen Stoffen blofs das Chlor übrig, von dem eine chemische Verbindung mit Wasser bekannt ist. Dürfte man sich durch einen Schlufs nach Analogie leiten lassen, was freilich häufig sehr mifslich ist, so könnte man hieraus einen Einwurf gegen die Einfachheit des Chlors nehmen. Diefs wäre wenigstens eine Waffe mehr für die Vertheidiger der alten Ansicht von der oxydirten Salzsäure.

Ueber das Chrom.

1.

Ueber das Chrom, vorzüglich in technischer Beziehung

vom

Hofrathe *Dr. Wilhelm Nasse*,

Professor der Technologie, jetzt zu Kasan.*)

A.

1. Vermischt man 1 Theil Chromeisen mit 2 Theilen rohen Fluſs (der aus 2 Theilen Salpeter und 1 Theil rohen Weinstein zusammengesetzt ist) und verpufft man die Mischung löffelweise in einem eisernen Gefäſse, und setzt sie nun bedeckt einem 2 Stunden langen heftigen Rothglühfeuer aus, damit sie in gehörigen Fluſs komme: so erhält man, wenn man sie nachher mit Wasser aufweicht und kochen läſst, eine Flüssigkeit, welche, nachdem sie filtrirt worden, von strohgelber Farbe ist und das Chromoxyd aufgelöst enthält.

Um alles Chromoxyd aus dem Eisen auszuziehen, ist ein einmaliges Schmelzen mit rohem Fluſs nicht hinreichend, und man muſs daher denselben

*) Der Verfasser dieses Aufsatzes hat die hierin beschriebenen Versuche im Laboratorio der Kaiserlichen Porzellanfabrik zu St. Petersburg angestellt, wobei er 4 Jahre lang für das Farbengeschäft angestellt war.

Schmelzungsprocefs, mit dem Rückstande, durch Zusatz vom frischen rohen Flufs, ein- auch wohl noch zweimal wiederholen, bis das Auszugwasser nicht mehr strohgelb gefärbt wird.

Da ich mich 4 Jahre lang auf der Kaiserlichen Porzellanfabrik zu St. Petersburg befunden, wo ich häufige Gelegenheit hatte, das Chromoxyd für die Email-Mahlerei zu bereiten, so habe ich dieses Verfahren unter allen von mir versuchten bekannten Methoden, am leichtesten, kürzesten und am sichersten befunden; um das Chromoxyd (es befinde sich auch in einem Oxydationszustande, in welchem es wolle), aus den Erzen gänzlich auszuziehen.

2. Hat man rothen Bleispath (der seit einigen Jahren in ungemein grofser Menge in Sibirien vorgekommen), woraus man das Chromoxyd ausscheidet: so erhält man schon beim ersten Schmelzungsprozefs mit rohem Flufs alles Blei in rein-metallischem Zustande im Schmelzgefäfse, welches im rothen Bleispathe enthalten war, ausgeschieden; so dafs man auf diesem Wege den rothen Bleispath sehr leicht in seine Bestandtheile zerlegen könnte, und es ist daher hierbei kein zweimaliges Schmelzen mit rohem Flufs nothwendig, um alles Chromoxyd auszuscheiden, wie es beim Chromeisen der Fall *ist.*

B.

Erstes Verfahren, das Chromoxyd aus obiger Flüssigkeit zu scheiden.

1. Setzt man obiger Chromauflösung (nachdem man vorher das hervorstechende Kali mit Salpetersäure gröfstentheils abgestumpft) im Ueberschufs eine

warm bereitete Auflösung von Quecksilber in mäfsig starker Salpetersäure zu, die so concentrirt seyn mufs, dafs noch metallisches Quecksilber im Auflösungsgefäfse zurückbleibt, ohne selbige zu verdünnen, so fällt das Chromoxyd mit dem Quecksilberoxyd als ein hochorangerother Niederschlag zu Boden.

Es kommt hier darauf an, dafs sich das Quecksilber in einem unvollkommenen Zustande der Oxydation aufgelöst befinde, wenn es ein empfindliches Reagens fürs Chromoxyd seyn soll. Ist die angewandte salpetersaure Quecksilberauflösung vorher mit Wasser stark verdünnt worden: so ist sie kein empfindliches Reagens für Chromoxyd mehr, vorzüglich wenn sie alt ist; und es bleibt Chromoxyd in der Auflösung zurück, welches man nur ausscheiden kann, wenn man concentrirte, nicht verdünnte, salpetersaure Quecksilberauflösung hinzusetzt. Auch fällt bei verdünnter Auflösung das zu erhaltende grüne Chromoxyd dunkler von Farbe aus. Ueberhaupt kann man es hierbei zum Grundsatz annehmen, dafs man beide Auflösungen (sowohl vom Chrom als vom Quecksilber) so concentrirt als möglich zusammenbringe, und es hängt beim Präcipitiren nur einzig und allein von einem mehr oder weniger gröfseren Ueberschufs an freier Salpetersäure ab, ob der Niederschlag ziegelroth, zinnoberroth oder orangeroth ausfallen solle, welches indefs Einflufs auf die hellere oder dunklere Farbe des zu erhaltenden grünen Chromoxydes hat. Der Grund, warum man beim Präcipitiren keine verdünnte salpetersaure Quecksilberauflösung anwenden darf, liegt darin,

weil durch die Verdünnung das Quecksilberoxyd in einen stärkern Oxydationszustand versetzt wird.

2. Wird dieser Niederschlag mit Wasser gehörig ausgesüfst und getrocknet: so erhält man daraus, wenn man ihn stark roth glühen läfst, das grasgrüne Chromoxyd mehr oder weniger dunkler oder heller an Farbe.

Hellere und dunklere grüne Chromoxyde kann man auch dadurch erhalten, wenn man die Präcipitation periodenweise abbricht und die jedesmaligen Niederschlage für sich allein behandelt. Wendet man beim Calciniren des Niederschlags ein zu schwaches Rothglühfeuer an: so erhält man nicht nur allein ein falsches Gewicht des wirklichen reinen Oxydes, welches höher ausfällt, wie es bei gehörig starkem anhaltenden Feuersgrade *nicht der* Fall ist, sondern die oberste Lage davon ist alsdann auch von fast schwärzlicher Farbe. Beides mag nun vielleicht bei Chemikern, welche sich damit beschäftigten, schon oft der Fall gewesen seyn. Von 9 Theilen des obigen orangerothen Niederschlags, dem Gewicht nach, erhält man höchstens *nicht* mehr als 1 Theil reines Chromoxyd, welches auch mit Klaproth's Erfahrungen hierüber übereinstimmt.

Dieser so bedeutende Gewichtsverlust ist allerdings auffallend, und ich vermuthe, dafs beim Chromoxyd Oxydationsverhältnisse Statt finden, unter denen sich das Chromoxyd mit dem Quecksilberoxyde zugleich verflüchtigt. Ich habe hierüber bei meinen damaligen Fabrikgeschäften keine weitern genauen Versuche anstellen können.

Setzt man aber 1) in einen Probescherben von obigem orangerothen Niederschlage ganz allein und ohne Zusatz; 2) wiederum mit Zusatz von Pottasche, und 3) vermischt man (zum vergleichenden Versuch) rein grünes Chromoxyd mit Pottasche, und stellt man alle 3 Probescherben zugleich in ein gleichförmiges, schwaches Muffelfeuer, von dem mir vorher bekannt war, daſs dabei die Pottasche noch nicht auf das reine grüne Chromoxyd wirke: so erhält man nach dem Feuer in dem Probescherben 1) schon Chromoxyd von grüner Farbe, was an Gewicht ungleich mehr beträgt, als man bei stärkerm Feuersgrade erhält, in 2) erhält man aber gar kein grünes Chromoxyd, und die Pottasche hat alles aufgelöst, und liefert damit, mit Wasser übergossen, wiederum die zu Anfange des Abschnitts *A* erwähnte strohgelbe Chromauflösung. In den Probescherben 3) war bei diesem schwachen Feuersgrade das reine feuerbeständige grüne Chromoxyd unverändert und unaufgelöst geblieben.

3) Setzt man das bei stärkem Rothglühfeuer erhaltene reine grasgrüne Chromoxyd in einem unglasurten Porzellantiegel oder einer Tasse (bedeckt) den ganzen Porzellanbrand hindurch mit ein, wo es also den höchsten Feuersgraden ausgesetzt ist, so verschönert sich die Farbe ungemein, und bekommt den höchsten Grad von Reinheit. Das Oxyd verliert dadurch nichts an Gewicht, sondern kommt nach dem Brande bloſs lockerer (leichter) aus dem Feuer, ohne im mindesten eine Spur von Fluſs zu zeigen. Vermischt man dieses reine Chromoxyd auch mit brennbaren Stoffen: so findet

dennoch keine Reduction zu einem wirklichen Metalle (Chrom-Regulus) Statt, wenn wir uns mit unsern Sinnen in der Beobachtung nicht täuschen wollen.

Ich habe in einer von mir bald gedruckt erscheinenden Schrift, betitelt: „Ueber die Porzellan-Fabrikation in theoretischer und praktischer Hinsicht" *), durch Versuche bewiesen, dafs hohe Feuersgrade desoxydiren, dermafsen, dafs im Porzellanfeuer schon das rothe Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt wird, dahingegen niedrige Feuersgrade oxydiren; es hätte daher hier bei so hohen Feuersgraden, wie die beim Porzellanbrande, worin selbst Bittererde und Kalkerde in Flufs kommen, und wo die Hitze weit höher steigt, wie die der gewöhnlichen Hohöfen auf Hüttenwerken, *eine* Reduction des Chromoxydes Statt finden, *wenigstens* eine Spur von Flufs sich zeigen müssen, wenn es zu einem wirklichen Metalle reducirbar wäre. Man kann dieses daher als den gröfsten Beweis betrachten, dafs kein Chrom-Regulus aus dem Oxyde wirklich darstellbar sey, wie solchen Vauquelin glaubte reducirt zu haben, dessen Angabe fast in alle chemische Schriften und Lehrbücher der Chemie und Mineralogie bis auf die neuesten Zeiten übertragen wurde. Um sich zu überzeugen, ist es nöthig, diese Reductionsversuche mit der gehörigen Quantität von Chromoxyd zu wiederholen, da

*) Sie ist in St. Petersburg bei der Kaiserlichen freien ökonomischen Gesellschaft in russischer Sprache gedruckt worden, und wird nächstens deutsch gedruckt erscheinen und im deutschen Buchhandel zu haben seyn.

ja Chromeisen fast in allen Ländern zu haben ist, um diese Versuche in gehörigem Maafsstabe anstellen zu können.

Die erste Forderung, die man an Jemandem, welcher die Reduction des Chromoxydes zu einem wirklichen Chrom-Regulo behauptet, zu machen hat, würde die seyn, dafs er durch Versuche nach bestimmten Quantitäten darthue, auf welchem Wege und durch was für Mittel sich das erhaltene Metall auch wiederum zum Oxyde zurückführen lasse, welches, was sonderbar ist, bisher von allen Chemikern, welche die Existenz eines Chrom-Metalls annehmen, noch niemand gethan hat. Auch sind die neuern Reductions-Versuche dieses Chromoxydes, so wie sie uns Thenard in seinem Traité de Chimie T. 1. pag. 307—308 mittheilt, so unvollkommen, dafs man ihnen wenig Glauben beimessen kann.

Die Verschönerung der Farbe, und daher Reinigung des Chromoxydes durch das grofse Porzellanfeuer, ist daher nur einzig und allein, da hierbei weder eine Gewichtszunahme, noch eine Gewichtsabnahme Statt findet, der Wirkung zweier imponderablen Stoffe, dem Wärme- und dem Lichtstoffe, zuzuschreiben, die hier also, so wie bei so vielen durch Natur und Kunst hervorgebrachten chemischen Prozessen, chemische Verbindungen eingehen, was wir sehr häufig bei unsern theoretisch-chemischen Ansichten und Erklärungen unberücksichtigt lassen. Ein so bereitetes und gereinigtes Chromoxyd ist nur zur Email-Malerei, wobei es besonders auf Schönheit und Reinheit der Farbe ankommt, anwendbar. Das sibirische Chromeisen enthält

davon in 100 Theilen 10 Theile dieses reinen grasgrünen Chromoxydes, sobald man alles ausscheidet.

Eigenschaften dieses grasgrünen Chromoxydes.

a. Kocht man über demselben, selbst zu wiederholten Malen, Salpetersäure, Königswasser, oder auch gemeine Salzsäure bis zur gänzlichen Trockne: so zeigen alle diese drei Säuren darauf dennoch keine Wirkung. Uebergiefst man den Rückstand mit Wasser: so bleibt dieses, der Ruhe überlassen, wasserhell, wie zuvor, und das Chromoxyd hat nichts an Gewicht verloren.

b. Dasselbe findet Statt, wenn man concentrirte kaustische Kali-Lauge zu wiederholten malen bis zur Trockne darüber abraucht. Sobald man aber nun den Rückstand bei starker Rothglühhitze *fliefsen* läfst: so löst sich das grüne Chromoxyd im Kali vollkommen auf, und gibt, mit Wasser übergossen, eine in seinem chemischen Verhalten der A vollkommen gleiche Chromoxydauflösung von strohgelber Farbe.

Hier müfste also, nach der ältern Meinung, das Kali das Chromoxyd in Chromsäure umgewandelt haben. Thenard sagt sogar in *seinem* Traité de Chimie T. 1. p. 308 vom Chrom-Metall: „Sa cohésion est si grande, qu'il n'est attaqué par aucun acide. Cependant lorsqu'on le chauffe dans un creuset avec la potasse, ou de la soude, il absorbe promptement l'oxigène; il passe même à l'état d'acide, car il se forme alors un composé jaunâtre, qui est un veritable chromate." Das Kali

hat aber unter diesen Umständen die Eigenschaft, nicht zu oxydiren, sondern zu desoxydiren; und es giebt daher ein Mittel ab, um Metalloxyde zu regulinischem Metall zu reduciren. So wurde z. B. durch dasselbe bei obigem Versuche *A*. 2 das metallische Blei aus dem rothen Bleispath hergestellt. Ferner bedient man sich dessen, um das Hornsilber zu reduciren; auch wird selbst schon beim Schmelzen des Kobaltoxydes mit Pottasche und Sand, bei der Schmaltebereitung auf Blaufarbenwerken, ein wirklicher Regulus ausgeschieden. Sollte Thenard daher bei seinen Versuchen nicht mit wirklichem reinen Chrom-Metall gearbeitet haben?

c. Dieses grasgrüne feuerbeständige Chromoxyd gibt mit Glasfritte, oder schon fertigem gepulverten Glase, vermischt und zusammengeschmolzen, nie ein klares, durchsichtiges Glas, sondern stets nur ein undurchsichtiges trübes, und geht daher nicht mit in die Verglasung über, sondern das Oxyd ist darin nur, mechanisch fein zertheilt, eingeschmolzen. In Pottasche aber (wie zuvor bei *b*) durch Schmelzen bei starker Rothglühhitze aufgelöst und dem gepulverten Glase oder der Glasfritte zugesetzt, geht es mit in die Verglasung über, und liefert nun ein vollkommen schönes, durchsichtiges, an Farbe dem Schmaragde ähnliches grünes Glas, je nachdem man mehr oder weniger Chromoxyd zugesetzt hat. Dasselbe ist auch beim rothen Bleispathe der Fall. Das Chromoxyd und das Bleioxyd befinden sich daher darin in einem chemisch aufgelösten Zustande mit einander verbunden.

Will man transparentes, schmaragd-grünes

Glas auf diese Weise machen, so kann man solches sehr leicht, wenn man obige concentrirte Chromauflösung *A*, über Glasfritte eintrocknen läſst, sie nachhero genau mischt, calcinirt, und zu Glase schmilzt, wie ich denn auch schon mehrere Mal auf diese Weise sehr schönes schmaragd-grünes Glas bereitet habe.

d. Die färbende Eigenschaft dieses grasgrünen Chromoxydes ist so groſs, daſs, wenn man davon 1 Theil mit 100 Theilen trockner Porzellanglasur vermischt, diese wie gewöhnlich mit Wasser anreibt, und sie nun auf einen rohen Porzellanscherben trägt, und beim Porzellanbrande einbrennt, die grüne Schmaragdfarbe noch schön sichtbar ist.

Ich betrachte dieses Oxyd als dasjenige, was sich am meisten dem metallischen Zustande nähert, indem selbst die höchsten Feuersgrade nicht vermögend sind, allen Sauerstoff von der metallischen Basis gänzlich zu trennen.

C.

Zweytes Verfahren, das Chromoxyd auszuscheiden.

1. Man löse in der obigen concentrirten Chrom-Oxyd Auflösung *A*, nachdem man das hervorstechende Kali vorher mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft, ohngefähr in 8 Pfunden, 1 Pfund Kochsalz auf, und setze etwa die Hälfte (also $\frac{1}{2}$ Pfund) concentrirte Schwefelsäure zu. Es erfolgt, unter Entweichung von oxydirt salzsaurem Gase, eine starke Erhitzung und die Farbe wird sogleich grasgrün.

Ob man Schwefelsäure und Kochsalz in hinreichender Menge angewandt habe, um die gelbe Farbe

des Chromoxydes gänzlich in eine grüne umzuwandeln, ersieht man leicht daraus, wenn man davon eine kleine Probe herausnimmt, und mit einer Pottaschenauflösung übersättigt und filtrirt. Ist die filtrirte Flüssigkeit noch von gelber Farbe, so muſs noch Kochsalz und Schwefelsäure, wie zuvor im obigen Verhältniſs, von neuem zugesetzt werden, so lange bis die gelbe Farbe des Chromwassers gänzlich verschwunden. Setzt man dieser gelben Chromoxydauflösung tropfenweise concentrirte Schwefelsäure allein zu, so wird sie hellblutroth.

2. Diese grüne Chromoxydauflösung wird nun zur gänzlichen Trockne verdampft, und das rückständige Salz, von neuem aufgelöſst und filtrirt. Hieraus wird durch Pottaschenauflösung, oder auch kaustische Kali-Lauge, was im Erfolge gleichviel ist, das Chromoxyd, welches von blaugrüner Farbe ist, mit einem Ueberschuſs von Kali herauspräcipitirt, welches man, nachdem es vollkommen ausgesüſst, auf einem Filtrum sammlet und trocknet.

Eigenschaften dieses blaugrünen Chromoxydes.

a. Es löset sich mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Königswasser, auch gemeiner Salzsäure übergossen, und damit gelind erwärmt, mit geringer Gasentwickelung, vollkommen auf.

Mit den drey erstgenannten Säuren liefert es die schönste und reinste himmelblaue Auflösung, die man sich denken kann, die aber bei der mit gemeiner Salzsäure mehr ins seladongrüne ausfällt *).

*) Es ist gewiſs, daſs sich mit diesen so schönen Chromtincturen eine vortreffliche Anwendung in der Schönfär-

Diese Auflösungen liefern zur gehörigen Consistenz (dicklich) abgeraucht, keine Krystalle, sondern gelatiniren in der Kälte bloſs; zur Trockne abgeraucht, zerflieſsen sie aber sämmtlich bey feuchter Luft, mehr oder weniger.

Hierin unterscheidet sich also dieses Chromoxyd gänzlich von dem vorigen (durch salpetersaures Quecksilber präcipitirten) grasgrünen Chromoxyde, welches unter keiner Bedingung in gedachten Säuren auflöslich ist, und darauf gar keine Wirkung äussert.

b. Erhitzt man dieses scharf getrocknete blaugrüne Chromoxyd in einer rothglühenden Muffel, so verdampft es zum Theil, und die schöne blaugrüne Farbe schlägt sogleich in ein schmutziges — fast mausefarbiges — Hellgrau um; und es hat dadurch mehr als den 4ten Theil am Gewicht verloren.

c. Wird dieser Rückstand (*b*) mit Wasser vollkommen ausgesüſst, so erhält man daraus einen Auszug von strohgelber Farbe, dem obigen *A* und *B*, *b* in seinem chemischen Verhalten gegen salpetersaure Quecksilberauflösung und Kochsalz mit Schwefelsäure, vollkommen gleich; und es bleibt nach dem Auslaugen kaum die Hälfte an Gewicht unauflösbares hellgrünes Chromoxyd zurück. Das Feuer hat daher hier 2 Gattungen von Chromoxyden von einander getrennt.

Nach der bisherigen fast allgemein angenomme-

berei zur Färbung feiner seidner Stoffe müſste machen lassen; eben so auch, daſs sich mit dem blaugrünen Chromoxyde eine vortreffliche Pastellfarbe müſste bereiten lassen, denn das Chromoxyd verändert seine Farbe nicht beym Sonnenlichte.

nen Meinung, daſs sowohl im sibirischen Chromeisen, als auch in dem rothen Bleyspath, das Chrom als Säure mit den Metallen verbunden sey, müſste also dieses gelbe Chromwasser die reine Chromsäure im freyen, ungebundenen Zustande aufgelöst enthalten.

d. Wird nun dieses gelbe Chromwasser zur Trockne abgeraucht, so scheidet sich schon während des Abrauchens, ein gelbgrünliches Chromoxyd aus, welches nun nicht wieder, (wenigstens äusserst schwer) im Wasser auflöslich ist. Es hat auf der Zunge einen schwach-süſslichen metallischen Geschmack und reagirt, auf befeuchtetes Lackmuspapier gestreut, nicht im mindesten als Säure; und müſste doch die reine Chromsäure seyn, wenn sie wirklich existirte.

Wenn daher einige Chemiker eine Chromsäure aufstellen, die sich im Wasser auflöse und daraus in Gestalt länglicher Prismen von rubinrother Farbe krystallisire, und von einem scharfen und stark metallischen Geschmacke sey, so kann diese Annahme nur von ihrer Ausscheidungsmethode und von fremdartigen Beimischungen herrühren. Wenn wir daher dem Ausdrucke Oxyd und Säure keinen Doppelsinn beilegen wollen, und das eine für das andere nehmen wollen, was in der chemischen Sprache nicht geschehen sollte: so kann auch von keiner bisher bloſs hypothetisch aufgestellten Chromsäure mehr die Rede seyn.

Obiges gelbe Chromoxyd kann wohl nur als eine schwache Verbindung des Oxygens mit dem (mehr constantern) grünen Chromoxyde zu betrach-

ten seyn. Thomson (s. dessen System der Chemie, übers. von Wolff 1. B. S. 331—333) stellt 3 Gattungen von Chromoxyden auf; als 1) das Protoxyd von grüner Farbe; 2) das Deuteroxyd von brauner Farbe; und 3) das Peroxyd (oder die Chromsäure) als rothes oder vielmehr orange-farbiges Pulver. Mir ist das Deuteroxyd von brauner Farbe bei meinen Farbeversuchen nie vorgekommen; und es lassen sich die verschiedenartigen Farben, unter denen das Chrom in der Natur in den Fossilien vorkommt, (wie z. B. im Schmaragde, im Spinell, im Rubin, im rothen Bleispathe etc.) wohl nur einzig als Eigenschaften der Körper, mit denen diese beiden Chromoxyde (das Protoxyd und Peroxyd) verbunden sind, betrachten, ohne in der Farbenerklärung eine hypothetisch aufgestellte Chromsäure zur Hülfe zu *nehmen*.

e. Setzt man das blaugrüne Chrom-Oxyd (*C*, 2.) so roh, den höchsten Hitzgraden des Porzellanfeuers aus: so kommt es nach dem Brande zusammengeflossen (schwarz) wiederum aus dem Feuer, ohne daſs sich dabei Chrom-Metall ausgeschieden hätte. Hat man es aber vorher schwach calcinirt, und durch Aussüſsen das auflösliche gelbliche Chromoxyd davon geschieden, und setzt das nun rückständige hellgrüne Chromoxyd (*C*, *c*) in den Porzellanbrand: so zeigt es ebenfalls nicht die mindeste Spur von Fluſs an, wird dadurch lockerer, und kommt an Farbe reiner und schöner wiederum aus dem Feuer, und verhält sich in seinen chemischen Eigenschaften, ganz so wie das (mit salpetersaurer Quecksilberauflösung präcipitirte) grasgrüne Chromoxyd; liefert

aber dennoch mit dem gehörigen Farbeflufs zusammengerieben, und auf Porzellan, im Email-Feuer eingebrannt, stets eine schlechte, unbrauchbare schmutziggrüne Email-Farbe, wahrscheinlich deshalb, weil es fast unmöglich ist (wegen seiner Schwerauflösbarkeit), alles gelbliche Chromoxyd auszuwaschen.

Resultate.

Aus dieser Abhandlung geht daher als Thatsache hervor:

1. Dafs es zwei ganz chemisch-verschiedenartige Chromoxyde giebt, deren Haupt-Charakter es ist, dafs das Eine sowohl in Wasser als auch Säuren unauflöslich, und von grasgrüner Farbe ist; das andere aber auflöslich, und von gelblicher Farbe ist. (Versuche *B. a.* — *C. a. c. d.*)

2. Dafs es nicht gelang, reinen Chrom-Regulus, so wenig aus dem einem, als aus dem andern Oxyde darzustellen. (Versuche *A. 3.* — *C. e.*)

3. Dafs ebenfalls auch keine Chromsäure allein für sich darzustellen, und dafs das, was bisher darunter verstanden worden, blofs ein Chromoxyd von gelber Farbe sey, und als eine schwache Verbindung des Oxygens mit dem feuerbeständigeren grünen Oxyde zu betrachten sey, und das Chrom daher nur in Form von Oxyd in den Fossilien vorkommen möge. (Vers. *B. a.* — *C. d.*)

Anhang vom Verfasser der vorhergehenden Abhandlung.

1. Es liefse sich eine vortreffliche Anwendung

von Chrombley,*) in den Kattun und Zitz-Druckereyen vorzüglich, machen, wenn man anfinge es in gröſsern Quantitäten aus dem Chromeisen zu bereiten. Daſs letzteres vielleicht schon in England geschehe, vermuthe ich aus folgender Stelle, die sich in Davy's Elementen des chemischen Theils der Naturwissenschaft, übersetzt von Wolff, S. 481, befindet, worin es heiſst: „Das künstliche chromsaure Bley (Chrombley) bildet ein schönes, beständiges Pigment, welches man (nach S. 430) am besten bereitet, wenn man das Chromeisen durch Kali-Hydrat (kaustische Pottasche) zersetzt, und in Salpetersäure auflöst;" — (dieses ist Klaproth's ursprüngliche Ausscheidungsmethode; s. dessen Beiträge zur chemischen Kenntniſs der Mineralkörper 4 B. S. 132—136, nach welcher das Chromeisen mit Kali causticum geglüht, dann in Wasser *aufgelöst*, filtrirt, und das hervorstechende Kali mit Salpetersäure abgestumpft wird); — „dieser Auflösung setze man eine Auflösung des salpetersauren Bleyes zu, wo das chromsaure Bley (Chrombley) als ein schön oraniengelbes Pulver zu Boden fällt, was an Farbe am reinsten war, wenn in dem zum Fällen gebrauchten salpetersauren Bley, ein Ueberschuſs von Salpetersäure, enthalten war." (Dasselbe findet auch beim Niederschlage mit salpetersauren Quecksilber Statt, der alsdann mehr hochorangeroth, auch wohl zinnoberroth ausfällt.)

Man erhält nach Davy's oder vielmehr Klap-

*) Da die Chromsäure nicht zu existiren scheint: so kann man kaum anders sprechen als: Chrombley, Chromeisen, Chromsilber etc. Nasse.

roth's Verfahren, nie eine so gesättigte, concentrirte Chromoxydauflösung, als man durch Schmelzen mit rohem Fluſs erhält; daher ich denn auch diesem Verfahren den Vorzug gebe. Andere Chemiker, wie Vauquelin z. B., bedienen sich selbst des Salpeters bloſs, wodurch beim Schmelzen noch weniger Chromoxyd aufgelöst wird, und wobei immer Salpeter unzersetzt bleibt. Welches Verfahren man indeſs auch befolge, so wird stets die gröſstmöglichste Menge Chromoxyd aufgelöſst, wenn man beim Schmelzen die nur möglichst stärkste Rothglühhitze anwendet, und sie anhaltend wirken läſst.

Da die färbende Eigenschaft des Chrombleyes so ungemein groſs ist, so würde die davon anzuwendende Quantität auch verhältniſsmäſsig weniger seyn. Uebrigens ist der naturliche sibirische rothe Bleyspath nicht so theuer, und auch nicht so selten, wie (in chemischen Schriften) fast allgemein geglaubt wird. Man konnte im vergangenen Jahre in Moscau das Pfund zu 10 Rub. B. A. (also nicht einmal einen holländischen Ducaten) in schönen, reinen, auserlesenen Kristallen, bei dem chemischen Fabrikanten Herrn Bauer bekommen, von dem ich selbst einige Pfunde bekommen, und der davon auch nach Frankreich (wie er mir sagte) an seine Freunde und Correspondenten gesandt.

Auch befindet sich in Sibirien unweit Catharinenburg (am Mias-Flusse) das Chromeisen in einer so bedeutenden Menge, daſs man nach mündlicher Versicherung des dort lebenden Mineralogen und Berg-Beamten Herrn Mohr (ein in Deutschland früher sehr bekannter Wiener Mineralienhändler)

davon nach seinem Ausdrucke wohl eine Schiffladung, (man schickt das Eisen etc. von Catharinenburg nach St. Petersburg zu Wasser,) bekommen könnte, indem das Erz nicht verschmolzen werde und ein schlechtes sprödes Eisen gebe. Es ist wahrscheinlich, dafs die Engländer das Chromeisen aus Nordamerika bekommen. — Seit ein Paar Jahren ist in den Farbenhandlungen selbst sogar eine englische gelbe Chromfarbe die beste Nr. 1. zu 20 Rub. B. A. (5 Rthlr. Cour.) das Pfund zu bekommen, die in der Oelmahlerei auf Holz und auf Leinwand von den Mahlern ungemein gesucht wird, weil sie sich mit allen Farben mischen läfst, und an der Luft (dem Sonnenlichte) beständig ist. Diese Farbe hatte, als ich in Petersburg war, weniger Interesse für mich, wie anjetzt, wo ich in Kasan, dem Fundorte des Chromeisens, (es sind keine 200 deutsche *Meilen* bis dahin,) näher wohne; und ich vermuthe, dafs die Engländer sie dadurch bereiten, dafs sie obige Chromoxydauflösung *A* mit Alaunauflösung zusammengiefsen und den Niederschlag aussüfsen, denn sonst könnte sie unmöglich so billig im Preise seyn. Man verkauft von dieser Farbe in den Farbenhandlungen drei Gattungen, wovon die Nr. 1. hochorangeroth, Nr. 2. gelb und Nr. 3. schwachgelb ist.

Die Niederschläge, welche die Chromoxydauflösung (*A*) im neutralisirten Zustande mit den Silber-, Zinn-, Wismuth-, Zink-, Braunstein-, Kupfer- und Antimonium-Oxydauflösungen bildet, sind bis jetzo nicht, um davon in der Farbekunst Anwendungen zu machen, geprüft worden, und es läfst sich mit eben dem Rechte vermuthen, dafs auch

diese (mitunter) schöne und dauerhafte Pigmente abgeben müfsten, ganz so wie es mit dem Chromblei der Fall ist.

Das Chromoxyd liefert demnach zwei verschiedenartige Farbenauflösungen; nämlich mit Kali (*A*) eine gelbe, und mit gedachten Mineralsäuren (*C*, *a*) eine rein-himmelblaue Auflösung, die also zwei ganz verschiedenartige Farbetincturen in der Färberei abgeben würden. Versuche hiermit in der Färbekunst anzustellen, ist nicht Sache des Chemikers (der nur für die sorgfältige Bereitung der Farben sorgt) sondern des praktischen Färbers, so wie auch des Malers selbst, welche über die Anwendung, Schönheit und Güte einer neuen Farbe nur urtheilen können. Es würde daher zu wünschen seyn, dafs geschickte praktische Schönfärber und Maler, die zugleich Kenntnisse in der chemischen Färbekunst hätten, sich mit diesem Gegenstande (in Verbindung mit einem Chemiker) beschäftigen möchten, wenn die Sache zur Reife gelangen soll. Das reine grasgrüne Chromoxyd, dessen Bereitung ich hier in dieser Abhandlung angegeben habe, ist in der Email- und Porzellanmalerei so wichtig, ja selbst so unentbehrlich geworden, dafs sich durch die Entdeckung des Chromoxydes die Porzellanmalerei selbst sogar vervollkommnet hat, indem es sich (als Farbe) mit allen übrigen Mineralfarben mischen läfst, damit schöne Nuancen gibt und dabei gut deckt; Eigenschaften, welche die Kupfergrün-Farbe nicht besitzt, die selbst den Fehler hat, dafs sie beim Einbrennen der Farben leicht schwarz aus dem Feuer kommt, was bei der chromgrünen nie der Fall ist, daher denn auch die

grüne Kupferfarbe in der Porzellanmalerei gegenwärtig wenig Anwendung mehr findet.

In neuern Zeiten ist in der Malerei überhaupt keine Farbe so wichtig geworden, wie die Chromfarbe, die im Gebrauch alle die Tugenden in sich vereint, welche man von einer guten Farbe erwarten kann, was selbst bei der Kobaltfarbe, ungeachtet aller ihrer Schönheit, nicht der Fall ist.

2.

Zusatz zur vorhergehenden Abhandlung des Herrn Professors Nasse

vom

Dr. Meissner.

Der als Chemiker hinlänglich bekannte Verfasser der vorstehenden Abhandlung liefert uns einige recht schätzbare Beiträge zur Darstellung des grünen Chromoxyds, und zeigt uns das Verfahren, wie man es mit einer schönen grünen, für die Email-Malerei brauchbaren, Farbe gewinnen kann. Da der Verfasser häufig Gelegenheit hatte, das grüne Chromoxyd darzustellen: so wird man sich gewiss seiner Erfahrungen mit günstigem Erfolge bedienen können, und der praktische Arbeiter dadurch vor manchen misslungenen Proben geschützt werden. Die Abhandlung enthält ausserdem noch einige Versuche, welche die Frage entscheiden sollen, ob eine Chromsäure und ein Chrommetall auch wirklich sich darstellen lassen. Der aufmerksame Leser wird leicht bemerken, dass die angeführten Experimente nicht von der Art sind, diese Frage so zu beantworten, wie diess Nasse thut; denn einige misslungene stets auf gleiche Art angestellte Versuche, das Chrom-

oxyd zu reduciren, können nicht gegen die Möglichkeit einer solchen Reduction sprechen, noch weniger die, andern Chemikern gelungene, Darstellung des Metalls für einen Irrthum erklären. Die Abhandlung von Moser über das Chrom *) konnte dem Verfasser, der weiten Entfernung wegen, wohl nicht bekannt seyn, denn sonst würde er dieselbe wohl erwähnt und die darin enthaltenen Wahrheiten näher geprüft haben, um so mehr, da sie seinen Resultaten entgegen sprechen. Die Versuche, woraus Nasse folgert, dafs keine Chromsäure wirklich für sich existire, haben ebenfalls keine hinlängliche Beweiskraft. Ueberhaupt verfallen ja diejenigen Chemiker, welche die Existenz einer Chromsäure leugnen, in denselben Irrthum, welchen sie denen zuschreiben, die eine Chromsäure annehmen. Denn da sie statt der Säure ein gelbes Chromoxyd aufstellen: so müssen sie doch erst das Daseyn eines solchen unbestreitbar nachweisen und es isolirt darstellen. Dieses ist aber noch keinem geglückt. **)

3.

Ueber die Legirung des Chroms mit Eisen und Stahl,

von

Berthier ***).

Bekanntlich spielt das Chrom häufiger die Rolle eines elektro-negativen, als elektro-positiven Kör-

*) S. dessen chemische Abhandl. über das Chrom, wovon schon B. XII. S. 99. dieses Jahrbuchs die Rede war.

**) Vergl. Gilb. Ann. N. F. XXX. 366. u. vorl. Journ. XXII. 476. u. N. R. II. 447.

***) Aus den Ann. de Chim. et de Phys. B. 17. S. 55. übersetzt vom Dr. Meifsner.

pers. Es hat zu dem Eisen eine sehr grofse Verwandtschaft, welches auch die Reduction des Chromoxyds sehr begünstigt. Die Verbindungen dieser beiden Metalle stimmen mehr mit den Schwefel- und Phosphorverbindungen, als mit den Legirungen überein. Das Chromoxyd, welches sich mit allen Säuren vereinigt, kann sich auch mit mehreren Basen verbinden und wirkliche chromigsaure Salze darstellen. Die Eisenoxyde gehören zu den Basen, welche eine sehr starke Verwandtschaft zu dem Chromoxyde haben, so dafs in manchen Fällen die Gegenwart des letztern die Reduction der erstern verhindert, eine Wirkung, welche keine andere Substanz scheint hervorbringen zu können. Die folgenden Versuche dienen dem Angeführten zur Bestätigung.

Das Chromoxyd ist sehr schwer zu *reduciren*; als ich es jedoch drei Stunden in einem *mit Kohlen* ausgefütterten Tiegel erhitzte, der in einem gut ziehenden, mit Coaks genährten, Windofen stand, gelang mir die Reduction vollkommen, und ich erhielt einen Regulus, welcher weich gewesen zu seyn schien. Dieser war spröde, sehr hart, an manchen Stellen stahlgrau, an andern schwarzgrau; vielleicht enthielt er noch Kohle.

Wird ein Gemenge von Chromoxyd und Eisenoxyd, in was immer für Verhältnissen, in einem Kohlentiegel heftig geglüht, so sind die Oxyde vollkommen reducirt, und man erhält eine völlig gleichartige Verbindung beider Metalle. Diese Legirungen sind in der Regel hart, spröde, krystallinisch, schön weifsgrau, glänzend, strengflüssig, im geringeren Grade magnetisch und viel schwerer von Säu-

ren angreifbar, als Eisen. Je mehr die Legirung Chrom enthält, desto stärker treten diese Eigenschaften hervor. 5 Grammen Eisenoxyd und gleichviel Chromoxyd gaben ein gut zugerundetes Korn, dessen grofse Blasenräume mit länglichen, prismatischen, sich durchkreuzenden Krystallen besetzt waren. Auf dem Bruche zeigte es eine ähnliche krystallinische Textur; seine Farbe war weifser, als die des Platins; es zeigte sich so hart, dafs man Glas eben so tief ritzen konnte, als mit einem Diamant; in einem Agatmörser liefs es sich in ein feines, metallisch-glänzendes Pulver verwandeln; von den stärksten Säuren, selbst von kochendem Königswasser, wurde es nur wenig angegriffen, und es mufste zur Zerlegung in einem Silbertiegel mit Salpeter geglüht werden.

Obgleich man jetzt mehrere Wege kennt, das Chromoxyd zu bereiten *): so hat es doch noch einen ziemlich hohen Werth. Sollte die Legirung von Eisen und Chrom den Künsten von Nutzen seyn, so würde man viel wohlfeiler dazu gelangen, wenn man

*) Der Verfasser führt hier sechs verschiedene Methoden zur Bereitung des Chromoxyds an, von denen ich nur die letzte erwähnen will, da die übrigen hinlänglich bekannt sind. Man soll nämlich chromsaures Kali in einem Kohlentiegel einer halbstündigen Weifsglühhitze aussetzen, die geschmolzene Masse zerreiben, mit Wasser digeriren und einigemal aufwallen lassen. Der gewaschene und geglühte Rückstand ist sehr reines Oxyd. Behandelt man grofse Mengen: so mufs man vorher ein Reductionsmittel, Sägespäne, Rufs oder Kohlenstaub zusetzen, welches man nach dem Glühen durch Calcination oder Säuren von dem Oxyde trennen kann. Die alkalische Flüssigkeit, welche bisweilen noch etwas Chromsäure zurückhält, kann zur Auflösung der Chromerze verbraucht werden. M.

sich statt des reinen Chromoxyds, des Chromerzes (Chromeisens) bediente.

Das Chromeisen ist aber kein seltenes Fossil, und wird an vielen Orten gefunden. In Frankreich kommt es im Departement Var vor, und zeigt mehrere Varietäten. Zu meinen Versuchen bediente ich mich des Chromeisens von der kleinen Insel Vaches, südlich von St. Domingo. Dieses findet sich als ein aus kleinen, oktaedrischen, glänzend schwarzen Körnern bestehender Sand; ich fand darin:

Chromoxyd . . .	0,360
Eisenoxyd . . .	0,372
Thonerde . . .	0,218
Kieselerde . . .	0,050
	1,000.

Es ist fast von derselben Beschaffenheit, wie das französische Erz, und dieses ist eines der am Chromoxyd ärmsten.

Erhitzt man es in einem Kohlentiegel, so bäckt es zusammen, wird dunkelgrau, und bekommt die Eigenschaft, die Magnetnadel zu bewegen; dabei verliert es nur 0,05 bis 0,06 von seinem Gewicht, und gibt nur einige metallische Theilchen. Der Gewichtsverlust rührt von dem Sauerstoff des Eisenoxyds her, welches in Oxydul verwandelt wird. Wäre das Chromoxyd nicht zugegen, so würde das Eisenoxyd vollkommen reducirt worden seyn, und das metallische Eisen mittelst einer Säure von der Thonerde getrennt werden können.

Wurde das Erz mit dem gleichen Gewichte eines Erdenglases (aus Kieselerde, Thonerde und Kalkerde) in einem Kohlentiegel erhitzt: so erhielt

man eine halbverglaste undurchsichtige Schlacke, von dunkelgrauer Farbe, blasiger Beschaffenheit und von einer feinen, metallischen, krystallinischen, weißgrauen Haut umgeben.

Mit 0,30 Kalk und 0,70 Kieselerde erhitzt, lieferte es eine der vorigen ähnliche Schlacke, und 0,17 an Körnern einer Legirung von Eisen und Chrom.

Gleiche Theile Erz und Glaspulver, welches 0,16 Natron enthielt, verlor 0,19 am Gewicht, gab eine der vorigen ähnliche Schlacke und 0,16 körnige Legirung. Man sieht leicht, daſs die Schlacken hier ungefähr 0,35 des Fossils zurückgehalten und außer Sauerstoff sich ungefähr 0,10 von andern Substanzen verflüchtigt haben müssen. Diese scheinen nun in einer Verbindung von Chrom und Eisen zu bestehen, denn die untere Fläche des Tiegeldeckels war mit einer metallischen Schlacke bedeckt, welche dieser Legirung sehr ähnlich sah.

Als ich das Fossil im Kohlentiegel mit Borax behandelte, erhielt ich 0,31 bis 0,32 Legirung und eine graue Schlacke, welche derb, undurchsichtig, in starken Säuren auflöslich war, und keine Spur von Eisenoxyd- und Chromoxyd-Gehalt verrieth. Der Gewichtsverlust war sehr beträchtlich, und rührte größtentheils von verflüchtigtem Borax her; man sieht jedoch aus dem Gewichte der gewonnenen Legirung, daſs er auch mehr als 0,20 Chrom und Eisen in sich begreift. Der Deckel war mit kleinen Körnern besetzt.

Ich versuchte nun durch Vermengung einer gewissen Menge reinen Eisenoxyds mit dem Mineral die Verflüchtigung zu verringern, und das Verhält-

nifs der gebildeten Legirung zu vermehren. Dieser Zusatz gab mir auch, bis auf einen gewissen Punkt, das gehoffte Resultat.

In einem Kohlentiegel wurden 10 Grm. des Fossils, 6 Grm. Hammerschlag = 0,79 Metall, und 10 Grm. Glaspulver geschmolzen; die Legirung betrug 7 Grm., der Verlust 3 Grm, das Fossil hatte folglich 0,22 Legirung gegeben, es hatten sich ungefähr 0,05 Eisen und Chrom verflüchtigt, und die Schlacken 0,24 von den Oxyden zurückgehalten.

Endlich behandelte ich 10 Grm. Fossil und 6 Grm. Hammershlag und Boraxglas in einem Kohlentiegel. Das Metallkorn wog in verschiedenen Versuchen 8,3 bis 8,8 Grm., so dafs also das Gemeng 0,36 bis 0,40 Legirung, und 0,10 bis 0,15 Verlust an verflüchtigtem Chrom und Eisen gegeben hatte.

Ich bemerkte, dafs die Verflüchtigung um so gröfser war, je mehr man Borax anwendete, und fand auf 100 Theile des Fossils 40 Theile Borax als das gerade nothwendige Verhältnifs.

Aus dem Vorhergehenden folgt nun, dafs, wenn man mit einem Erze von der Beschaffenheit des der Insel Vaches, eine an Chrom sehr reiche Legirung bilden will, das Fossil mit 0,30 Kalk und 0,70 Kieselerde, oder mit 1,00 eines alkalischen Glases, oder noch besser, mit 0,40 Boraxglas in einem Kohlentiegel geschmolzen werden mufs, und dafs zur Ausziehung der gröfst möglichen Menge Chrom, eine gewisse Menge Eisenoxyd dem Flufsmittel zugesetzt werden mufs.

Offenbar mufs sich die Menge des Flufsmittels nach dem Thonerde-Gehalt des Fossils richten; von

dem Borax nimmt man so wenig wie möglich, theils aus Ersparnifs, theils um die Verflüchtigung zu verringern, und eben so auch von dem Glase oder Kieselerde haltenden Flufsmitteln, weil diese sich der Reduktion der Oxyde widersetzen, welche sie gebunden zurück halten. Ein Chromerz, welches nur 0,10 Thonerde enthielt, würde dem der Insel Vaches und des Departement Var, die 0,22 Thonerde enthalten, unendlich vorzuziehen seyn. Dergleichen Chromerze findet man nun in der Gegend von Philadelphia und anderen Orten der nordamerikanischen Freistaaten, von wo man sie nach Frankreich zu einem sehr mäfsigen Preise verschickt. Das Chromeisen von Philadelphia fand ich zusammengesetzt aus

Chromoxyd . . .	0,516
Eisenoxyd	0,372
Thonerde	0,097
Kieselerde	0,029
	1,014.

Mit 0,14 Kalk und 0,32 Kieselerde, oder 0,50 alkalischem Glase, oder endlich mit 0,16 bis 0,20 Boraxglas, kam dieses Fossil leicht in Flufs, und gab eine viel gröfsere Menge einer an Chrom reicheren Legirung, als das Erz der Insel Vaches.

Ich habe mich über die vortheilhafte Bereitung der Legirung von Eisen mit Chrom nicht deshalb so umständlich verbreitet, weil ich glaubte, dafs dieselbe an und für sich von grofsem Nutzen seyn könne, sondern weil man sich wahrscheinlich ihrer bedienen wird, um den Gufsstahl mit Chrom zu verbinden.

Die interessante Arbeit von Faraday über

die Legirung von Stahl mit verschiedenen Metallen, hat mich auf die Idee geführt, Chrom in das Gufsstahl zu bringen. Ich fand daſs der Chromstahl Eigenschaften besitzt, die ihn zu manchem Gebrauch sehr geschickt machen können.

Ich stellte mir zwei Arten Chromstahl dar, wovon die eine 0,010, die andere 0,015 Chrom enthielt. Mérimée hatte die Güte, beide unter seinen Augen von einem sehr geschickten Messerschmid probiren zu lassen. Beide lieſsen sich gut schmieden; die erste schien sich sogar leichter bearbeiten zu lassen, als reines Guſsstahl. Die Klingen eines daraus gearbeiteten Tisch- und Rasirmessers fand man sehr gut; ihre Schneiden waren hart und dauerhaft. Bemerkenswerth ist, daſs sie, mit Schwefelsäure gerieben, eine schöne Damasoirung entwickelten, welche angenehm abwechselnde, glänzend silberweiſse Adern zeigte, und der Legirung von Stahl und Silber sehr nahe kam. Die weiſsen Partien bestanden wahrscheinlich aus reinem Chrommetall, auf welches bekanntlich die Säuren keine Einwirkung äuſsern. Man sollte glauben daſs sich der Chromstahl zur Verfertigung fester, harter und sehr wirksamer damascirter Säbelklingen, so wie feiner Instrumente eignen würde.

Den Chromstahl bereitete ich auf die Art, daſs ich kleine Stückchen des besten Guſsstahls mit der Eisenchrom-Legirung zusammenschmolz. Auch im Groſsen wird man ebenso verfahren und nur Cementstahl statt des Guſsstahls nehmen müssen. Ich denke mir es nicht möglich, daſs man mit Vortheil die Legirung durch das mit Kohlenstaub gemengte Chrom-

erz wird ersetzen können, denn wahrscheinlich wird wohl das Erdenglas, welches man zum Schutz des Stahls vor dem Rosten und Abhaltung der äufseren Luft in die Tiegel bringt, den gröfsten Theil des Erzes auflösen und seine Reduction verhindern. Es würde jedoch gut seyn, einen Versuch hierüber anzustellen.

4.

Ueber das chromsaure Kupferoxyd-Ammoniak,

vom

Apotheker Vauflart, *)

Als ich mir kürzlich eine grüne Flüssigkeit bereiten wollte, womit die Apotheker (Frankreichs) die Fenster ihrer Officinen zu zieren pflegen, und nach einer im Lichte unverändert bleibenden Farbe suchte, welche sich durch Vermischung einer gelben und blauen vegetabilischen Farbe nicht darstellen läfst, bereitete ich mir eine neutrale Auflösung des chromsauren Kalis, und eine andere des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks. Bei dem Vermischen beider entstand eine sehr schöne dunkelgrüne Farbe, die sich mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Farbenschattirung, verdünnen liefs.

Da mir nicht bekannt war, ob die grüne Farbe aus dem Grün und Blau der Flüssigkeiten entstanden oder eine wirkliche Verbindung war, so suchte ich mich darüber in Gewifsheit zu setzen.

*) Aus dem Journ. d. Pharm. B. 10. S. 607. übersetzt vom Dr. Meifsner.

Ich vermischte daher eine Auflösung des chromsauren Kalis und schwefelsauren Kupfers; es entstand sogleich eine wechselseitige Zersetzung, die Flüssigkeit trübte sich, und es fiel rothbraunes, chromsaures Kupfer nieder. Ich zweifelte nun nicht, daſs in dem ersten Falle das gebildete chromsaure Kupfer sogleich von dem Ammoniak aufgelöst sei, und überzeugte mich hiervon, indem ich einen Theil chromsaures Kupfer in zwanzig Theilen destillirten Wassers zertheilte, und eine geringe Menge Ammoniak zusetzte; die Flüssigkeit wurde sogleich hell, und nahm eine schöne dunkelgrüne Farbe an.

Wird diese Flüssigkeit in gelinder Wärme verdampft, so erscheint, nach Maasgabe des verdunsteten Ammoniaks, das chromsaure Kupfer wieder mit seiner schönen rothen Farbe. Eben dieses findet auch Statt, wenn man das Ammoniak *mit einer* Säure sättigt.

Die erwähnte Flüssigkeit wäre hiernach eine Auflösung des chromsauren Kupfers in Ammoniak, mit vielem Wasser verdünnt, welche man auch dadurch leicht erhält, wenn chromsaures Kali und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, in Wasser gelöst, vermischt werden.

Ich bereitete mir diese Flüssigkeit schon vor ungefähr 6 bis 8 Wochen; seit dieser Zeit ist sie in einer nur, durch eine Glaskugel verschlossenen, Flasche dem lebhaftesten Lichte ausgesetzt gewesen, und hat ihre schöne dunkle Farbe unverändert behalten.

5.

Ueber die Verbindungen der Chromsäure mit dem Kali,

von

F. Tassaert dem Sohne. *)

Schon seit langer Zeit hegte ich den Wunsch, die chromsauren Verbindungen zu studiren; denn die Unvollständigkeit ihrer Geschichte in den chemischen Compendien führte mich auf den Gedanken, daſs die Chemiker, welche ihre Aufmerksamkeit vorzüglich auf das Metall, die Chromsäure und einige chromsaure Metalle richteten, die Eigenschaften der andern chromsauren Salze etwas flüchtig möchten übergangen haben. Da sich mir nun kürzlich eine günstige Gelegenheit darbot, so nahm ich die Idee wieder auf, etwas zur Geschichte dieser Verbindungen beizutragen, und verwandelte eine hinreichend groſse Menge Chromeisen aus der Gegend von Toulon, welches ich in Vauquelin's Laboratorio zu meiner Disposition hatte, mittelst Salpeter in chromsaures Kali, wobei sich mir die folgenden Thatsachen ergaben.

Die auf diese Art erhaltene Auflösung des chromsauren Kali's reagirte stark alkalisch und enthielt eine ziemlich beträchtliche Menge Kieselerde und Thonerde, welche von der Talk-Gangart des Erzes herrührte. Bei der Sättigung derselben mit Salpetersäure, schlug sich die Thonerde in gallertartigen zitronengelben Flocken nieder, und zwar so lange, bis der Sättigungspunkt erreicht war. Nach

*) Aus den Ann. de Chim. et de Phys. B. 22. S. 51. übersetzt vom Dr. Meiſsner.

wiederholten Auswaschungen des Niederschlags, wobei er sich schwierig aussüfste, erschien er doch sehr weifs, und gab mit Borax vor dem Löthrohre keine Spur vorhandener Chromsäure zu erkennen.

Während der Sättigung veränderte sich die Farbe der Flüssigkeit auffallend, und zwar so, dafs das Gelbe sich in Roth verwandelte, je nachdem das freie Alkali von der Säure gebunden wurde. Nach der Sättigung sah sie schön roth aus.

Nachdem ich mich von der möglichst genauen Sättigung der Flüssigkeit überzeugt hatte, verdampfte ich dieselbe in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkte. Zwölf Stunden nachher fand ich ein krystallisirtes Salz unregelmäfsig abgelagert, die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit aber noch unversehrt.

Die von dem Salze getrennte Mutterlauge färbte das geröthete Lackmuspapier sogleich blau, und war sehr alkalisch geworden.

Das Salz zeigte keine gleichförmigen Lagen, und man konnte bestimmt zwei Arten Krystalle unterscheiden; die oberen, hellgelben, in sehr regelmäfsigen, viereckigen, leicht gestreiften Prismen, mit pyramidaler oder abgestumpfter Endfläche krystallisirten, gaben sich vor dem Löthrohre und auf glühenden Kohlen als Salpeter zu erkennen; die unteren zeigten keine regelmäfsige Gestalt, sondern bildeten glänzende röthlichgelbe Schuppen, welche, mit destillirtem Wasser abgespült, und zwischen Fliefspapier geprefst, eine sehr saure Auflösung gaben. In einem kleinen Platinatiegel schmolzen sie beim ersten Erwärmen, wurden schwärzlich, und nahmen beim

Erkalten eine lebhafte rothe Farbe an; wurde die Hitze verstärkt, so entstanden Bläschen, welche sich so lange vermehrten, bis der Tiegel rothweiſs glühte. Unterbricht man das Erhitzen, so bemerkt man, daſs die Masse immer weniger flüssig wird, und wenn man Wasser in den Tiegel gieſst, so löst sich ein Theil des Salzes mit orangengelber Farbe auf, und theilt ihm eine saure Reaction mit, während der andere als ein sehr feines grünes Pulver zurückbleibt, welches den Borax grün färbt, und aus Chromoxyd besteht. Dieses Salz wäre demnach ein saures chromsaures Salz, nur zum Theil durch die Hitze zersetzt.

Durch dieses Resultat des ersten Versuchs überrascht, glaubte ich den Grund davon in der Schwierigkeit suchen zu müssen, die vollkommene Neutralität einer gefärbten Flüssigkeit durch Reagentien-Papier zu bestimmen. Da mir jedoch die deutliche alkalische Reaction der Mutterlauge, und die saure Reaction des in derselben krystallisirten Salzes schwer erklärbar schien, so unternahm ich neue Versuche. Vorzüglich richtete ich meine Aufmerksamkeit auf vollkommene Sättigung der Flüssigkeiten, rauchte diese behutsam ab, erhielt aber stets dasselbe Resultat. Immer verwandelte sich das Zitronengelb lange vor der Sättigung des Kali's, wenn ich hinreichend salzhaltige Auflösungen nahm, in Roth, dessen Stärke zunahm. Waren die Flüssigkeiten concentrirt, so schlug sich schon auf die ersten Zusätze von Säure orangengelbes Salz in Form glänzender Flitterchen nieder, welches alle Eigenschaften des eben beschriebenen sauren chromsauren Kali's

besafs. Wenn jedoch die Flüssigkeiten so verdünnt waren, dafs sie das Salz aufgelöst behalten konnten, so erhielt man es durch zweckmäfsige Verdampfung in glänzenden rothen Schuppen krystallisirt.

Diese Thatsachen wurden durch eine grofse Reihe von Versuchen bestätigt.

Es ist bemerkenswerth, dafs das neutrale chromsaure Kali nicht aus einer neutralen Auflösung anschiefsen kann; bei jedem Versuche dieser Art erhielt man nur das saure Salz. Welche andere Ursache kann nun wohl diese Erscheinung haben, als die grofse Neigung des neutralen Salzes, in ein saures und basisches zu zerfallen, und sich in der oben beschriebenen Form abzusetzen? Hieraus erklärt sich auch die alkalische Reaktion der Mutterlauge der vorher ganz neutralen Auflösung; denn so lange diese verdünnt ist, bleibt sie auch neutral, so wie sie sich aber beim Abdampfen dem Krystallisationspunkte nähert, so ist das Gleichgewicht unterbrochen, und sie enthält zwei bestimmte Salze, nämlich ein saures und ein basisches Salz.

Prüfung der alkalischen Mutterlauge.

Als ich die Gewifsheit hatte, dafs aus einer neutralen Auflösung des chromsauren Kali's durch Verdampfung kein neutrales Salz krystallisirt, so concentrirte ich die von dem sauren Salze abgegossenen alkalischen Mutterlaugen bei gelinder Wärme. Nach 24 Stunden Ruhe lieferten sie ein neues Salz, welches sich, durch die Lauge gesehen, in Form leichter, schön gelb gefärbter Blättchen, gleich der Boraxsäure, darstellte. Giefst man die Flüssigkeit

behutsam ab, so kann man sich von der Schönheit ihrer goldgelben Schattirung, die auch nach dem Trocknen bleibt, überzeugen. Sie sind sehr zerbrechlich; stets findet man sie auf den Spitzen der Salpeter-Prismen, welche noch in der Mutterlauge geblieben sind, angeschossen; im Wasser lösen sie sich leicht mit dunkelgelber Farbe auf und theilen ihm eine saure Reaction mit; erhitzt man sie in einem Platintiegel, so zergehen sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten ihre erste Farbe wieder erhält und noch eine saure Auflösung giebt, wobei sie jedoch stets etwas Chromoxyd hinterlassen. Diese Krystalle sind also weiter nichts, als mehr regelmäfsig krystallisirtes saures chromsaures Kali.

Werden die Mutterlaugen noch weiter verdampft, so geben sie nur eine geringe Menge desselben Salzes, verlieren gleich darauf ihre röthliche Schattirung, werden citronengelb, und liefern ein alkalisches, in rhomboidalen Prismen krystallisirtes Salz. Das Kali ist darin fest gebunden, denn weder öftere Abwaschungen, noch wiederholtes Krystallisiren konnten ihm seine alkalischen Eigenschaften nehmen. Bei erneuerten Krystallisationen gaben die Mutterlaugen immer dasselbe Salz.

Aus dem Vorhergehenden geht nun hervor: dafs eine neutrale Auflösung des chromsauren Kali's, wenn sie bis zum Krystallisationspunkt abgeraucht ist, erst saures chromsaures Kali und alkalische Mutterlauge liefert; ist die gröfste Menge des sauren Salzes getrennt, so nimmt der rückständige geringe Antheil eine schönere und regelmäfsigere Form an, nach

dessen Trennung das Kali in der Flüssigkeit hinreichend hervortritt, um ihre Farbe in citronengelb zu verändern und bis zuletzt ein alkalisches Salz zu liefern.

Da es mir nun nicht geglückt war, ein neutrales chromsaures Kali dadurch zu bereiten, daſs ich eine neutrale Auflösung dieses Salzes krystallisiren lieſs, so glaubte ich meinen Zweck zu erreichen, wenn ich den Auflösungen Kali im Ueberschusse zusetzte, um hierdurch der gleichzeitigen Bildung eines sauren und alkalischen Salzes vorzubeugen. Ich setzte erst wenig Aetzkali hinzu, und verdampfte es hinreichend, um eine groſse Menge Krystalle zu gewinnen. Bei der Untersuchung bestanden diese aber aus einem Gemeng von kleinen rothen Prismen *des sauren* Salzes und dem citronengelben *alkalischen Salze*. Jetzt wiederholte ich den Versuch mit einem gröſsern Kali-Zusatz, damit sich kein saures Salz bilden sollte. Die Verdampfung lieferte ein in rhomboidalen Prismen regelmäſsig krystallisirtes Salz, dessen Spitzen nicht mit Pyramiden besetzt waren. Mit diesem Salze stellte ich alle meine Versuche an. Zwei Unzen wohl abgelaufene und getrocknete Krystalle wurden fünfmal hinter einander aufgelöst und zur Krystallisation gebracht, und dabei Sorge getragen, daſs die jedesmaligen Krystalle vor dem neuen Anschieſsen gut abgewaschen, und zwischen doppeltem Flieſspapier durch Pressen von aller Feuchtigkeit befreit wurden. Ungeachtet dieser öfters wiederholten Krystallisationen, und der geringen Menge Salz, worauf die zwei Unzen sich zuletzt reducirten,

waren die letzten Krystalle eben so alkalisch, als die ersten.

Man konnte dieses Resultat wohl leicht voraussehen, da eine Auflösung des chromsauren Kali's zuletzt ein alkalisches Salz liefert; man mufste sich jedoch überzeugen, ob in der Mutterlauge einer neutralen Auflösung, aus welcher das saure Salz durch Krystallisation geschieden war, sich nicht ein solcher Ueberschufs an Kali befinde, dafs er sich der Bildung des neutralen chromsauren Kali's widersetzen und nur ein alkalisches Salz hervorbringen konnte. Um mich hiervon zu überzeugen, versetzte ich neutrale Auflösungen des chromsauren Kali's mit verschiedenen Antheilen Aetzkali, und verdampfte sie; immer aber erhielt ich das alkalische Salz.

Hiernach wäre es nun gewifs, dafs eine neutrale oder alkalische Auflösung des chromsauren Kali's keine Krystalle des neutralen Salzes liefern kann, und dieses Salz nur im aufgelösten Zustande besteht. Das im Handel unter dem Namen „neutrales chromsaures Kali" bekannte Salz, ist nur ein basisches Salz; denn weder öftere Auswaschungen noch Umkrystallisiren benehmen ihm die Eigenschaft, geröthetes Lackmuspapier blau zu färben.

Bei diesen Versuchen fand ich, dafs man selbst geringe Mengen Salpeter aus einer Chromsalz-Auflösung dadurch ziemlich leicht trennen kann, dafs man ihr überschüssiges Kali zusetzt. Bei der Concentration schiefst aller Salpeter in ausgebildeten Prismen an, und bindet nur eine geringe Menge Chromsalz. Verdampft man dagegen eine neutrale Auflösung, so schiefsen das Chromsalz und der Salpe-

ter, da sie fast gleich auflöslich sind, zusammen an, und können nicht getrennt werden. In dem ersten Falle wird nämlich ein basisches Chromsalz gebildet, welches viel auflöslicher als der Salpeter ist. Dieser Unterschied des sauren und basischen chromsauren Kali's ist sehr bemerklich, und daher entsteht auch sogleich ein häufiger Niederschlag, wenn man in eine gesättigte Auflösung des alkalischen Chromsalzes einige Tropfen Säure fallen läſst.

Will man sich ein ganz salpeterfreies chromsaures Kali bereiten, so muſs man folgenden Weg einschlagen. Das getrocknete salpeterhaltige Salz wird im Silbertiegel geschmolzen, und Kohlenpulver in geringen Dosen so lange zugesetzt, als eine Verpuffung bemerkbar ist. Die gänzliche Zersetzung des Salpeters ersieht man daraus, daſs die sonst dünnflüssige, die Kohle lebhaft unter starkem Aufblähen verbrennende, Masse dickflüssig wird, und keine lebhafte Verpuffung mehr zeigt. Bald nach dieser Veränderung bedecken sich die Ränder derselben mit einer Lage grünen Chromoxyds, ein Zeichen, daſs man die Operation unterbrechen muſs. Wenn man nun Wasser in den Tiegel gieſst, so erhält man eine alkalische Auflösung, und einen geringen Bodensatz von Chromoxyd, dessen Menge aber so wenig beträchtlich ist, daſs sie in einem Versuche, wo die ganze geflossene Masse dunkelgrün gefärbt erschien, auf 10 Grm. Salz nur 0,05 Grm. betrug.

Wendet man statt der Salpetersäure, zur Sättigung der Chromsalzlauge, reine Essigsäure an, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, nämlich: Fäl-

lung des sauren Salzes und zurückbleibende alkalische Flüssigkeit, außerdem aber bildet sich noch eine geringe Menge essigsaures Chromoxydul. Dieses bemerkte ich, wie folgt: nachdem ich vom Salpeter befreites alkalisches chromsaures Kali mit Essigsäure behandelt hatte, rauchte ich das Ganze zur Trockne ab, und übergoß das Salz mit 38grädigem Alkohol, um das essigsaure Kali aufzulösen. Da sich aber etwas Chromsalz mit aufgelöst hatte, verdampfte ich es nochmals bis zur Trockne, und erhielt gegen das Ende einen sehr dunkelgrün gefärbten Syrup, aus welchem sich ein wenig Essigsäure entwickelte. Die ausgetrocknete Masse behandelte ich nun mit stärkerem Alkohol, der den grünen Theil aufnahm und alkalisches chromsaures Kali zurückliefs. Die grüne Flüssigkeit lieferte nach dem Verdunsten ein Salz, welches, mit Borax calcinirt, diesen gesättigt grün färbte.

Hiernach scheinen die Essigsäure und das saure chromsaure Kali so auf einander zu wirken, daſs ein Theil Chromsäure in Oxyd verwandelt wird, während der Rest des Chromsalzes in basisches Salz übergeht, und durch den Kali-Ueberschuſs vor der Einwirkung der Säure geschützt wird *).

Aus den vorhergehenden Versuchen glaube ich nun folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1) daſs es kein festes neutrales chromsaures Kali giebt;

2) daſs das Salz, was man bis jetzt dafür ansah, ein basisches Salz ist;

*) Sollte man dem Alkohol bei diesem Prozesse keine Rolle zuschreiben müssen? M.

8) dafs sich die Chromsäure in dieser Hinsicht an die Arsenik- und Phosphorsäure anschliefst, welche, nach Thenard und Berzelius, mit den Alkalien nur basische und saure krystallinische Verbindungen bildet.

Ich kann diese kurze Notiz nicht besser schliefsen, als wenn ich mit der vergleichenden Analyse des basischen und sauren chromsauren Kali's auch zugleich das Verfahren angebe, welches mir das einfachste schien, und worauf ich meine ganze Sorgfalt verwendete.

1) Man fängt damit an, die zu zerlegenden Salze, fein pulverisirt, drei bis vier Tage bei 50 bis 60 Grad Wärme zu trocknen.

2) Dann löst ich sie in Wasser auf, und setzte bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit *essigsauren* Baryt hinzu. Den Niederschlag wusch ich mit einem kochenden Gemisch von gleichen Theilen Wasser und 38grädigem Alkohol aus, um von dem chromsauren Baryt nichts aufzulösen, und zwar so lange, bis die Abwaschflüssigkeiten mit Schwefelsäure keine Trübung von überschüssig zugesetztem essigsauren Baryt zeigten.

3) Der chromsaure Baryt wurde gesammelt, getrocknet, bei anfangender Rothglühhitze calcinirt, gewogen, und sein Bestandtheil-Verhältnifs nach den bekannten Zerlegungen berechnet.

4) Aus den vom Barytsalze in N. 2 getrennten Flüssigkeiten wurde der Baryt durch überschüssige Schwefelsäure getrennt, und das schwefelsaure Kali roth geglüht. Das Gewicht und die Berech-

nung gaben die Menge des mit der Chromsäure verbundenen Kali's an.

Auf diese Art fand ich das saure chromsaure Kali, welches aus einer neutralen Auflösung anschiefst, zusammengesetzt, aus

Chromsäure . . .	67,40
Kali	32,60,

dagegen das basische chromsaure Kali aus

Chromsäure . . .	52,00
Kali	48,00.

Anmerkung. Der chromsaure Baryt löst sich sogleich im Wasser auf, wenn man ihm allen beigemengten essigsauren Baryt entzieht, und zwar in hinreichend großer Menge, um die filtrirten Flüssigkeiten gelb zu färben. Setzt man dem Abwaschwasser einen einzigen Tropfen essigsauren Baryts zu, so hört die Auflösung des Chromsalzes auf, und die filtrirte Auflösung wird getrübt. Mit Alkohol versetztes Wasser zeigt einen gleichen Erfolg.

Ueber das Selenium.

1.

Selenium in einem Harzer Fossile gefunden,

vom

Ober-Bergcommissär Dr. Du Ménil.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

„Als ich Herrn Bauersachs das Resultat des in meinen Analysen S. 145 beschriebenen Fossils mittheilte, glaubte er sich in der Bestimmung desselben geirrt zu haben, und es für eine besondere Art des Kupferglanzes ansehn zu müssen; er blieb *selbst* einige Monate bei dieser Meinung bis ihn *die* genauere Betrachtung eines Exemplars (in welchem das gedachte Fossil, obwohl in kleinen Partien zerstreut doch sehr deutlich vorhanden war) vermochte, die frühere Idee eines Tellurgehalts nicht aufzugeben, und es der nochmaligen Prüfung vor dem Löthrohre zu unterwerfen. Auch jetzt erkannte er einen rettigartigen Geruch und schrieb mir dieses von neuem. Die Nichtanwesenheit des Tellurs war durch meine Versuche so ziemlich dargethan; aber Selenium konnte hier vorhanden seyn, ich säumte daher nicht es folgendermaſsen aufzusuchen.

Das durch kalte Digestion mit Salzsäure von dem anhängenden Braunspath und einem groſsen Theil seines Eisens befreiete Fossil zerrieb ich zu

feinem Pulver, und behandelte selbiges mit Salpetersalzsäure in der Hitze. Es entfärbte sich bald und gab eine etwas trübe Auflösung. Diese rauchte ich bis nahe zur Trockne ab, weichte den Rückstand wieder mit Wasser auf und filtrirte. Es blieb ein häufiger weifser Niederschlag auf dem Papier. Das Filtrat enthielt Blei, Seleniumsäure u. s. w., letztere durch schwefeligsaures Ammoniak zersetzt, fiel mit schwefelsaurem Bleioxyd zu einem röthlichen Pulver (*a*) nieder und zwar so, dafs erst der Bleivitriol und gegen das Ende der Präcipitation Selenium erschien. Ich vollendete sie daher nicht ganz, filtrirte und trennte nachher einen blutroth gefärbten Niederschlag (*b*).

Das röthliche Pulver (*a*) unterwarf ich einer Sublimation über einem kräftigen Weingeistfeuer. Dadurch setzte sich erst eine schwärzliche, hierauf rothbraune krystallinische Rinde an, wovon letztere reines Selen, die andere aber irgend eine Selenverbindung zu seyn scheint.

Der rothe Niederschlag (*b*) dürfte ausser etwas Blei wenig Heterogenes enthalten. Er läfst sich in Salzsäure auflösen, und nach Entfernung des Ueberschusses selbiger, mit etwas Wasser übergossen, durch schwefeligsaures Ammoniak wieder präcipitiren. Ein gleiches findet mit dem Sublimate Statt, nur dafs das Gefällte ein schmutzigeres Ansehen hat.

Ein sechszehntel Gran obiger Substanzen ist schon zur Ausführung erwähnter Probe (in einem kleinen Porcellanlöffel) hinreichend. Ich übersende Ihnen beide, das Sublimat sowohl als das Präcipitat und hoffe Sie werden sich von der Richtigkeit mei-

ner Entdeckung überzeugen; ersteres darf nur mit dem Glase etwas stark erhitzt werden um den Rettiggeruch sogleich zu verrathen.

Ich glaube mich um so weniger zu irren, als es mir nicht gelang, irgend eine künstliche Mischung herauszubringen, die mit schwefeligsaurem Ammoniak ein dem erwähnten nur entfernt ähnlichen Niederschlag gegeben hätte.

Kann ich von dem Fossile so viel bekommen (was mir durch meinen würdigen Freund Bauersachs u. a. vielleicht in kurzem glückt) als zu einer Analyse nöthig ist, so werde ich nicht säumen, Ihnen die wahre Constitution desselben bald mitzutheilen."

„Das schwefeligsaure Ammoniak *bereite ich* mir, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen, immer nur in geringer Menge und zwar auf folgende Weise. Zehn Drachmen Quecksilber übergiefse ich mit eben so viel reiner Schwefelsäure in einer kleinen Retorte, versehe diese mit einem durchbohrten Kork, stecke eine Röhre hinein und leite letztere in einen mit anderthalb Unzen mäfsig concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllten, leicht verschlossenen Cylinder des pneumatischen Quecksilberapparats. Schon *durch* blofse Erwärmung mittelst der Weingeistlampe entwickelt sich häufiges schwefeligsaures Gas, welches so begierig vom Ammoniak eingesogen wird, dafs binnen kurzer Zeit eine völlig neutrale Verbindung entsteht, die man zur Sicherheit schwach übersäuren kann."

„Ich werde auch andere Mineralien des Harzes auf Selen prüfen."

Nachschreiben der Redaction.

Das vorstehende Schreiben ist vom Herrn Dr. Du Mênil schon am 16. Sept. 1823. also schon vor anderthalb Jahren eingesandt worden. Die mitgesandten Proben haben sich als Selenium zu erkennen gegeben. Herr Professor Germar prüfte das Harzer Fossil vor dem Löthrohre und auch Herr Dr. Meifsner stellte damit sowohl, als mit den vom Herrn Dr. Du Mênil übersandten Proben einige Versuche an und überzeugte sich von der Anwesenheit des Selens. Dennoch veranlafste ein späteres Schreiben des Herrn Dr. Du Mênil, dafs die Publication dieser vorläufigen Notiz unterblieb. Er schien blofs die Absicht zu haben, dieselbe für's Erste bei der Redaction zu deponiren, um dann weiter die Sache zu verfolgen, was jedoch wahrscheinlich unterblieb. Auch jene vorläufigen Versuche aber sind nun billig mitzutheilen, da weitere Verfolgung der vom Hrn. Dr. Du Mênil über dieses Fossil gemachten Beobachtungen nun unnöthig scheint, nachdem die Sache durch die Untersuchungen eines Analytikers von so grofser Auszeichnung, wie Herr Prof. Stromeyer, abgemacht ist. Derselbe hat dieses Harzer Fossil genau mit der ihm eigenen Gründlichkeit analysirt und darüber zugleich mit Hn. Hofr. Hausmann der Göttinger Societät eine Abhandlung vorgelegt, die hier im Auszuge (welchen er zunächst für die Göttinger Anzeigen vom 20. Febr. 1825 schrieb, aber auch für dieses Journal mitzutheilen die Güte

hatte) unmittelbar folgt. Es reiht sich daran noch eine andere neue vom Herrn Hofrathe Stromeyer entdeckte Selenverbindung; und noch auf ein neues Vorkommen des Seleniums machte Trommsdorf in seiner im vorigen Hefte S. 383. mitgetheilten Notiz vorläufig aufmerksam.

2.

Ueber ein Selenblei bei Clausthal,

von

Stromeyer und Hausmann.

Stromeyer und Hausmann haben der Königlichen Societät der Wissenschaften am 23. Januar 1825. gemeinschaftlich die mineralogische und chemische Untersuchung eines Erzes übergeben, welches dem letzteren, von dem um die Kunde der mineralischen Producte des Harzes sehr verdienten Herrn Bergprobirer Bauersachs zu Zellerfeld, mit der Bemerkung zugesandt worden war, dafs sich darin ein Gehalt von Selenium finde, den das Verhalten im Feuer offenbare. Nicht allein hat sich bei weiteren Versuchen diese Entdeckung bestätigt, sondern bei einer von dem Hrn. Hofr. Stromeyer mit jenem Erze vorgenommenen, vollständigen, unten darzulegenden chemischen Analyse ergeben, dafs es, seinen Hauptbestandtheilen nach, Selenblei ist, welche Substanz bisher noch nicht im Mineralreiche bekannt war.

Das untersuchte Erz ist vor einer Reihe von Jahren auf der zum untern Burgstädter Zuge gehörigen Grube Lorenz bei Clausthal, in Verbindung mit

Braunspath, vorgekommen, und damals schon von dem Herrn Bergprobirer Bauersachs beachtet worden. Da es dem Glase eine smalteblaue Farbe ertheilt, so vermuthete derselbe darin einen Kobaltgehalt und belegte es mit dem Namen von Kobaltbleierz. Als solches wurde es von dem Hrn. Hofr. Hausmann in den norddeutschen Beiträgen zur Berg- und Hüttenkunde III. 120. beschrieben und demnächst im Handbuche der Mineralogie I. 183. aufgeführt.

Aeufserlich hat das Selenblei die mehrste Aehnlichkeit mit kleinspeisigem Bleiglanz; aber die Farbe zeigt eine bestimmte Verschiedenheit, indem das lichte, frische Bleigrau jenes Erzes mehr noch als bei dem Wasserblei in das Blaue sticht. Obgleich der Körper eine deutliche Anlage zur Krystallisation besitzt, so ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, die Beschaffenheit derselben zu bestimmen. Die kleinen, höchstens $\frac{1}{4}$ Linie messenden, bald locker zusammengehäuften, bald eingesprengten, krystallinischen Theile, scheinen hin und wieder quadratische, auch wohl dreieckige Flächen darzustellen: ob aber die regelmäfsige Form mit der des Bleiglanzes übereinstimmt oder nicht, läfst sich vor der Hand nicht entscheiden. Dasselbe gilt vom blätterigen Gefüge. Ein mehrfacher Blätterdurchgang scheint vorhanden zu seyn. Das Erz hat ein krystallinisch-klein- und feinkörniges Absonderungsansehen, mit metallischem Glanze der nicht sehr glatten, unter der Loupe oft gekörnt erscheinenden Absonderungsflächen. Es ist in etwas höherem Grade weich wie Bleiglanz; milde; etwas abfärbend; gestrichene oder

geriebene Stellen sind metallisch glänzend. Das eigenthümliche Gewicht ist nach der Bestimmung des Hrn. Hofr. Stromeyer bei 10,5° C. und 0,740^m Barom. = 7,697. Isolirt gerieben wird es, nach den von dem Hrn. Hofr. Hausmann damit angestellten Versuchen, gleich dem Bleiglanze, negativ elektrisch.

Vor dem Löthröhre auf der Kohle zersetzt sich das Selenblei überaus leicht. Es entwickelt einen starken Geruch nach faulen Rüben und bildet schnell einen braunrothen, leicht wieder zu verblasenden Beschlag. Später erzeugt sich ein gelber Bleioxyd-Beschlag in der näheren Umgebung des sich zugleich reducirenden Bleies. Indem die Flamme auf das Erz spielt, zeigt sich an diesem ein hell blauer Schein. Boraxglas erhält durch das Erz eine blasse Smaltefarbe.

Wird dasselbe in einer Glasröhre über einer Spirituslampe erhitzt, so sublimirt sich fast augenblicklich aus demselben Selen, welches die Glasröhre mit seinem eigenthümlichen widrigen Geruch erfüllt, und die Wände derselben mit einem leichten braunroth gefärbten Sublimat bekleidet. Fährt man mit dem Erhitzen fort bis zum Glühen der Röhre, so kommt das Erz in Fluſs, ohne sich aber weiter merkbar dabei zu verändern. Während des stärkern Glühens der Röhre verliert sich indessen allmälich das anfangs abgesetzte braunrothe Sublimat. Dafür erscheint aber nun ein weiſses in Nadeln krystallisirtes Sublimat, das bei fortgesetztem Erhitzen sich nach und nach vermehrt, und erst beim Erkalten der Glasröhre zeigt sich wieder ein leichter An-

flug des ersten braunrothen Sublimats unterhalb dem weifsen. Dieses weifse Sublimat zieht aber nach einiger Zeit Feuchtigkeit an, und fängt an etwas zu zerfliefsen. Dasselbe röthet Lackmuspapier sehr stark, und wird durch Schwefel-Wasserstoffsäure gelb, und durch schweflige Säure roth gefärbt. Verhält sich also völlig wie Selensäure.

So oft das Erz hierauf von neuem wieder erhitzt wird, findet jedesmal eine abermalige Entbindung von Selen und Verbrennung desselben zu Selensäure wieder Statt.

Salpetersäure von der Stärke des gewöhnlichen einfachen Scheidewassers wirkt auf dieses Bleierz schon in der Kälte ein, und dasselbe nimmt, wenn es längere Zeit damit in Berührung erhalten wird, eine dunkel zinnoberrothe Farbe an, indem sich das darin enthaltene Selen, während das Blei sich allmählich auflöset, in Substanz ausscheidet, und die noch unzersetzte Miner einhüllt. Mit Unterstützung der Wärme löset die Salpetersäure dieses Erz schnell und vollständig auf, wobei sich anfangs Selen in Gestalt rother Flocken abscheidet, die aber bald ihre rothe Farbe verlieren, bräunlich werden, und nach und nach verschwinden. Beim Auflösen gröfserer Mengen des Erzes vereinigen sich die ausgeschiedenen Selenflocken auch wohl zu einer Masse, die sich als ein bräunlich gefärbter Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt und dieselbe zuweilen gleich einer Oelhaut auf kurze Zeit bedeckt.

Die salpetersaure Auflösung dieses Bleierzes hat eine blafs röthliche Farbe, welche, wie die mit derselben angestellten Versuche ausweisen, wirklich

von einem geringen, schon durch die Löthrohrversuche in demselben wahrgenommenen, Kobaltgehalte herrührt. Außer Kobalt ist aber in der Auflösung des reinen Erzes kein anderes Metall als Blei enthalten. Auch ergab die Prüfung desselben mit salpetersaurem Baryt, daſs kein Schwefel in dieser Miner vorkomme. Dagegen gaben schweflige Säure und schwefligsaure Salze, so wie auch Schwefel-Wasserstoffsäure, phosphatische Säure und salzsaures Zinnoxydul einen sehr bedeutenden Selengehalt in derselben zu erkennen, und bestätigten dadurch vollends die schon aus dem zuvor angeführten Verhalten dieses Erzes höchst wahrscheinlich gewordene Meinung, das dasselbe eine natürliche Verbindung des Selens mit dem Blei sey.

Da das Vorkommen von Kobalt in diesem Erze vermuthen lieſs, daſs sich dieses Metall *vielleicht als* Speiskobalt darin befinde, so wurde diese Miner noch besonders auf einen Arsenikgehalt untersucht. Aber weder beim Verblasen desselben vor dem Löthrohre, noch bei der Behandlung der vom Blei und Selen befreiten Auflösung derselben mit Schwefel-Wasserstoffgas, konnte irgend eine Spur von Arsenik darin aufgefunden werden.

Zur Bestimmung des quantitativen Verhältnisses der Bestandtheile dieses Bleierzes wurde dasselbe zuerst, da es unmöglich war den damit verwachsenen Braunspath und Quarz völlig davon zu trennen, mit höchst diluirter Salpetersäure übergossen, und damit so lange in der Kälte in Berührung erhalten, bis aller demselben beigemengte Braunspath aufgenommen worden war, welches leicht aus dem Auf-

hören der während dem Auflösen des Braunspaths Statt findenden lebhaften Effervescenz zu erkennen war, worauf das hinterbliebene Erz, nachdem es durch wiederholtes Abspülen von der ersten Auflösung auf das sorgfältigste getrennt worden war, in mäſsig starker Salpetersäure, mit Unterstützung der Wärme, aufgelöset wurde. Nach Absonderung des dabei zurückgebliebenen Quarzes wurde nun aus dieser Auflösung zuerst das Blei mittelst Schwefelsäure gefällt. Damit indessen kein selensaures Blei mit niederfallen konnte, wurde diese Fällung nicht allein in der Wärme vorgenommen, sondern der Niederschlag auch noch eine Zeit lang mit der Flüssigkeit im Kochen erhalten, ehe man denselben auf ein Filter sammelte. Nach Entfernung des Bleis wurde die Auflösung in die Enge gebracht, und das Selen daraus durch schwefligsaures Ammoniak und schweflige Säure gefällt. Nachdem auch dieses vollständig daraus niedergeschlagen und durch Filtration geschieden worden war, wurde zuletzt aus der hinterbliebenen Flüssigkeit das Kobalt durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak abgeschieden.

Hierauf wurde nun ebenfalls aus der zuerst erhaltenen salpetersauren Auflösung das von dieser Säure mit aufgenommene Blei durch Schwefelsäure niedergeschlagen, und nachgehends auch, zur Ausmittelung der Menge des dem Erze beigemengt gewesenen Braunspaths, der aus demselben aufgenommene Gehalt an Kalk, Talkerde, Manganoxyd und Eisenoxyd unter Anwendung der bekannten Verfahrungsarten geschieden und bestimmt.

Auf diese Weise sind aus 1,814 Grm. dieses

Bleierzes, denen 0,015 Grm. Quarz und 0,161 Grm. Braunspath beigemengt waren, und die also nur aus 1,640 Grm. reinem Erz bestanden, erhalten worden:

1,702 Grm. schwefelsaures Blei
0,459 Grm. Selen, und
0,038 Grm. Schwefel-Kobalt im Maximo.

In einem andern Versuche lieferten 1,364 Grm. dieses Erzes, worin 0,0125 Grm. Quarz und 0,0795 Grm. Braunspath enthalten waren:

1,3275 Grm. schwefelsaures Blei
0,354 Grm. Selen, und
0,019 Grm. Schwefel-Kobalt im Maximo.

Bei abermaliger Wiederhohlung dieser Analyse mit 1,405 Grm. Bleierz, wobei aber die demselben beigemengte Menge Quarz und Braunspath nicht bestimmt, und das Selen dieſsmal durch Schwefel-Wasserstoff niedergeschlagen worden ist, wurden erhalten:

1,313 Grm. schwefelsaures Blei,
0,653 Grm. Schwefel-Selen, und
0,018 Grm, Schwefel-Kobalt im Maximo.

Nimmt man nun den Gehalt des schwefelsauren Bleis in 100 Theilen zu 68,285 Theilen Bley, den des Schwefel-Kobalts im Maximo zu 48,0 Kobalt und den des Schwefel-Selens zu 55,3 Selen an, und sieht das bei der letzten Analyse an der Summe des angewandten Erzes Fehlende für Quarz und Braunspath an, so sind diesen Untersuchungen zu Folge in 100 Theilen dieses Bleierzes enthalten:

Nach Analyse	I.		II.		III.
Blei . . .	70,854	—	71,265	—	70,813
Kobalt . .	1,097	—	0,708	—	0,672
Selen . .	27,988	—	27,830	—	28,515
	99,939	—	99,803	—	100,000

Oder dasselbe besteht in 100 Theilen, nach einem Mittel aus diesen drei sehr gut mit einander übereinstimmenden Analysen, aus:

Blei . . .	70,98
Kobalt . .	0,83
Selen . . .	28,11
	99,92

Die Bestandtheile dieses Erzes sind demnach ganz in dem Verhältnisse ihrer Aequivalente mit einander verbunden, und die Menge des darin vorkommenden Selens entspricht nicht allein dem Bleigehalte desselben, sondern auch dem des Kobalts, und dieses Metall ist folglich in dieser Miner ebenfalls als ein Selenmetall enthalten. Auch befindet sich das Selen in diesem Erze mit dem Blei in einem ganz ähnlichen Verhältnisse verbunden, wie der Schwefel mit diesem Metall in dem Bleiglanze. Die Mischung dieses natürlichen Selenbleis ist nämlich so beschaffen, dafs, wenn beide Bestandtheile oxygenirt und in Bleioxyd und Selensäure umgeändert werden, sie neutrales selensaures Blei geben. Und so wie sich daher zuweilen durch Zersetzung von Bleiglanz Bleivitriol bildet, so könnte auch wohl auf ähnliche Weise selensaures Blei aus dem Selenblei entstehen. Man wird demnach auf das Vorkommen einer solchen Verbindung an Orten, wo Selenblei sich findet, zu achten haben.

3.

Ueber Selen in vulcanischen Producten
von
Stromeyer.

Schon am 3. April 1824 theilte der Verf. der Göttinger Societät (s. Gött. gel. Anz. a. a. O.) eine Notiz mit, über eine neue von ihm in dem Salmiak der Liparischen Insel Vulcano entdeckte natürliche Selen-Verbindung, deren verspätete Publication dadurch veranlafst worden ist; dafs es die Absicht des Verf. war, auch zugleich von einer andern in diesem Salmiak noch vorkommenden Substanz Nachricht zu ertheilen.

Unter den vulcanischen Producten dieser Insel kommt ein mit sublimirtem Schwefel gemengter Salmiak vor, der schichtweise sich durch *eine auffallend* bräunlich-orangegelbe Farbe auszeichnet, die ihm ganz das Ansehen von eisenhaltigen Salmiakblumen giebt. Da dieser Salmiak indessen keinen eisenhaften Geschmack besitzt, und auch an der Luft nicht merkbar Feuchtigkeit anzieht, so wurde daher die anfangs gehegte Vermuthung, dafs derselbe wirklich eisenhaltig sey, und die eigenthümliche Farbe desselben von beigemengtem salzsauren Eisenoxyd herrühre, zweifelhaft, und veranlafste denselben einer nähern Prüfung zu unterwerfen.

Schon bei der Behandlung dieses Salmiaks mit Wasser ergab sich die frühere Meinung, dafs derselbe natürlicher eisenhaltiger Salmiak sey, nun vollends als irrig. Beim Auflösen desselben in Wasser schied sich nämlich nicht allein der eingemengte Schwefel

aus, sondern es hinterblieb auch noch eine andere Substanz, welche dieselbe bräunlich orangegelbe Farbe besafs, durch welche sich der Salmiak in seinem natürlichen Zustande gerade auszeichnete. Die erhaltene Auflösung war dagegen farbelos, und lieferte auch beim Verdunsten ein vollkommen ungefärbtes Salz. Aufserdem reagirte diese Auflösung nur sehr schwach säuerlich, wie solches gemeiniglich auch bei dem künstlichen sublimirten Salmiak der Fall ist, und weder Gallapfelauszug noch Blutlaugensalz und schwefelblausaures Kali bewirkten darin eben so wenig als Ammoniak irgend eine Veränderung, aus welcher man auf einen Eisengehalt hätte schliefsen können. Hingegen verursachte Schwefel-Wasserstoff in derselben einen ziemlich häufigen orangefarbenen Niederschlag, der fast gänzlich aus Auripigment bestand, und von etwas arseniger Säure herrührte, die zugleich in diesem Salmiak mit vorkommt. Auch gab Barytsolution einen geringen Gehalt von Schwefelsäure darin zu erkennen *).

Der beim Auflösen des Salmiaks hinterbliebene bräunlich orangegelbe Rückstand kam beim Erhitzen in einer Glasröhre über einer Spirituslampe leicht in Flufs, und sublimirte sich hierauf vollständig zu einem orangefarbenen Sublimat. Auf eine glühende Kohle geworfen entzündete sich dieser Körper sogleich, und verbrannte unter Ausstofsung eines sulphurischen zugleich sehr schwachen arsenikalischen

*) Es kommen indessen doch einzelne Stücke dieses Salmiaks vor, welche wohl Spuren von salzsaurem Eisenoxyd enthalten.

Geruchs, der sich hintennach aber in einen starken widrigen Geruch nach faulen Rüben umänderte.

Da dieser eigenthümliche Nachgeruch, welchen dieser Körper bei seinem Verbrennen verbreitete, viel Aehnlichkeit mit dem Geruch hat, welchen Selen bei seinem Verflüchtigen und Verbrennen ausstöfst, und der Körper auch in seiner Farbe dem Schwefel-Selen sehr ähnlich ist, so wurde es nicht unwahrscheinlich, dafs derselbe hauptsächlich aus Schwefel-Selen bestehe.

Um dieses auszumitteln wurden daher einige Decigramm dieser Substanz mit Salpetersäure so lange digerirt, bis der Schwefel, welcher lange eine orangegelbe Farbe behielt, rein gelb gefärbt erschien, und der Auflösung, nachdem der hinterbliebene Schwefel davon getrennt worden war, schwefligsaures Kali zugesetzt, welches für Selen ein eben so sicheres und empfindliches Reagens ist, als das schwefligsaure Ammoniak.

Hierdurch wurde nun die zuvor geäufserte Vermuthung völlig bestätigt. Das schwefligsaure Kali schied aus der salpetersauren Auflösung eine ziemlich bedeutende Menge eines zinnoberroth gefärbten Körpers ab, welcher alle die von Hrn. Berzelius angebenen charakteristischen Eigenschaften des Selens besafs.

Auch lieferte die salpetersaure Auflösung beim Verdunsten eine in Nadeln krystallisirende Substanz, welche sich völlig wie Selensäure verhielt. Aufser der Selensäure enthielt diese Auflösung aber noch eine geringe Menge Arseniksäure, wie die Prüfung derselben mit Silbersolution ergab.

Die den Salmiak begleitende und färbende Substanz ist also Schwefel-Selen, dafs zugleich eine geringe Menge Auripigment aufgelöset enthält, und wir besitzen in derselben mithin eine neue bisher in der Natur noch nicht angetroffene Verbindung dieses höchst merkwürdigen Körpers.

Das Vorkommen des Schwefel-Selens unter den vulcanischen Producten der Liparischen Inseln macht es daher auch sehr wahrscheinlich, dafs die eigenthümliche orangefarbene Nuance des auf diesen Inseln sich findenden Schwefels hauptsächlich von beigemengtem Schwefel-Selen herrührt, und nicht von Schwefel-Arsenik, wie bisher angenommen worden ist.

Spätere Versuche haben in diesem Salmiak noch eine andere Selen-Verbindung entdecken lassen. Der durch Schwefel-Wasserstoff in der Auflösung dieses Salmiaks bewirkte Niederschlag hatte für Auripigment eine viel zu dunkele Orangefarbe, und Herr Hofrath Stromeyer vermuthete daher auch schon bei der ersten Mittheilung dieser Untersuchung, dafs diese eigenthümliche Färbung des erwähnten Niederschlags ebenfalls von Selen herrühre, und auf einen in dem Salmiak vorkommenden Gehalt von etwas Selensäure schliefsen lasse. Die damals mit dieser Substanz angestellten Versuche gewährten ihm indessen noch keine volle Ueberzeugung, daher er auch glaubte, diese Vermuthung vor der Hand noch unerwähnt lassen zu müssen. Jetzt aber, wo ihm seine Versuche über das Vorhandenseyn dieser Säure in diesem Salmiak volle Bestätigung gegeben haben,

beeilt er sich diese Erfahrung nachzutragen. Ob übrigens die in diesem Salmiak enthaltene Selensäure ebenfalls mit Ammoniak verbunden ist, oder sich in freiem Zustande darin befindet, erlaubt die geringe Menge, in welcher sie in demselben vorkommt, und die höchstens nur $\frac{1}{10000}$ betragen kann, nicht weiter zu bestimmen.

Phytochemie.

1.

Bemerkungen über die einzelnen, bisher zur Darstellung der China-Alkaloide und ihrer Verbindungen angewandten, Verfahrungsarten,

vom

Prof. Dr. *Stoltze* in Halle.

Die bisher zur Darstellung der China-Alkaloide und ihrer Verbindungen angewandten Verfahrungsarten zerfallen zuvörderst in 3 Hauptabtheilungen. Zur ersten gehören diejenigen, nach welchen die Chinarinde mit Weingeist; zur zweiten, nach welcher dieselbe mit verdünnten Säuren; und zur dritten die, nach welchen sie zuvörderst mit Kalien und demnächst mit Säuren ausgezogen wird.

Erste Abtheilung.

Verfahrungsarten, die mit der Ausziehung der Chinarinde durch Weingeist beginnen.

Hierher gehören:

1) Das Gomez'sche Verfahren, welches die Entdeckung des Cinchonins zur Folge hatte. Er zog die graue China mit starkem Weingeist aus, destillirte von der Ausziehung den Weingeist ab,

zog das zurückbleibende Extract mit Wasser aus, rauchte diese Lösung wieder ein, und behandelte das hierdurch erhaltene Extract mit einer Aetzkalilösung, wo dann das Cinchonin mit etwas fetter Materie gemischt ungelöst zurückblieb. Die weitere Reinigung des Cinchonins suchte derselbe durch Fällung der geistigen Auflösung mit Wasser zu bewirken.

2) Das Verfahren von Pelletier und Caventou zur Erhaltung des Cinchonins. Das mit starkem Weingeist bereitete Extract aus der grauen Chinarinde trocknen sie völlig aus, und ziehen es im gepulverten Zustande mit Wasser, welchem $\frac{1}{10}$stel seines Gewichtes concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, aus. Der Lösung setzen sie reine Bittererde bis zum beträchtlichen Ueberschusse zu, sieden alles bis auf ein Drittel ein, scheiden nach dem Erkalten den Bittererde-Niederschlag ab, süfsen ihn aus, trocknen ihn, ziehen dann mit siedendem Weingeist das Cinchonin aus und lassen es krystallisiren. Die Reinigung bewirken sie durch nochmalige Behandlung mit Bittererde.

3) Das Verfahren von Pelletier und Caventou zur Bereitung des Chinins. Es unterscheidet sich von dem unter 2 erwähnten Verfahren dadurch, dafs sie das geistige Extract der Königschina erst mit verdünnter ätzender Kalilauge auswaschen, bevor sie es mit sehr verdünnter Salzsäure, wie oben erwähnt, behandeln, und dafs die geistige Lösung, da das Chinin auf die gewöhnliche Weise nicht krystallisirt, zur Trockne verdampft wird.

Alle drei Verfahrungsarten sind wegen der Anwendung einer beträchtlichen Menge Weingeistes und des Verlustes, den man auch bei der sorgfältigsten Arbeit daran erleidet, kostspieliger, als die weiter unten erwähnte unmittelbare Ausziehung der Chinarinde mit säurehaltigem Wasser, aber zur genauen quantitativen Ausmittelung der, in den Chinasorten befindlichen Alkaloide ist eine säuerlich-geistige Ausziehung der säuerlich-wässerigen vorzuziehen, da durch erstere die völlige Abscheidung der Alkaloide vollständiger und leichter gelingt, als durch letztere. Da die Chinasorten im Handel von einem sehr veränderlichen Alkaloidgehalte vorkommen, so ist der Apotheker genöthigt, von jeder neuen Sorte, die er erhält, eine solche Ausmittelung im Kleinen vorzunehmen. Ich bediene mich zur Ausziehung eines Weingeistes von 75 Procent, dem $\frac{1}{48}$stel seines Gewichts Salzsäure von 1,175 sp. Gew. beigemischt ist, neutralisire nach Abziehung des Weingeistes, demnächst die wässerige Lösung der salzsauren Alkaloide, die stets sehr sauer ist, mit reiner Kreide, wobei schon ein großer Theil der färbenden Stoffe niederfällt, und scheide dann, vermittelst eines beträchtlichen Ueberschusses von Kalkmilch, die Alkaloide ab, da nach meiner Erfahrung ein Ueberschuſs von Kalk die färbenden Materien besser zurückhält, als die dazu ebenfalls empfohlene Bittererde und Thonerde. Die Scheidung des Cinchonins vom Chinin bewirkt man bei so kleinen Arbeiten am besten vermittelst Aether, da das Cinchonin aus der ätherischen Lösung bei freiwilliger Verdunstung sehr leicht und vollständig an-

schiefst. Das Gewicht des Cinchonins kann man dann sogleich bestimmen, das des Chinins bestimmt man aber zuverlässiger nach der Menge des verwitterten krystallisirten neutralen schwefelsauren Chinins, welches man durch Behandlung des zurückgebliebenen Chinins mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhält, weil das auf obige Art erhaltene Chinin stets noch etwas färbende Materie enthält, und die Gewichtsbestimmung des verwitterten neutralen schwefelsauren Chinins auch sicherer ist, wie die des Chininhydrats, da dessen jedesmaliger Wassergehalt schwer auszumitteln ist. Auch kann man die Menge des Chinins dadurch berechnen, dafs man die schwefelsaure Chininlösung (die aber keine freie Säure enthalten darf, weshalb man die etwa vorhandene mit kohlensaurem Kalk vorher wegnimmt,) mit Galläpfeltinctur niederschlägt und den Niederschlag genau bestimmt. Behandelt man nun eine bestimmte Menge verwitterten neutralen schwefelsauren Chinins mit derselben Galläpfeltinctur auf gleiche Weise, so kann man leicht berechnen, wie viel Chinin vorhanden war. Dieses Verfahren hat mir noch genauere Resultate geliefert, wie das vorhergehende.

Zweite Abtheilung.

Verfahrungsarten, die mit der Ausziehung der Chinarinde durch sehr verdünnte wässerige Säuren beginnen.

Hierher gehören:

1) Das Verfahren von Henry dem Jüngern. Er kocht 20 Theile gepulverte Königschina

zweimal, jedesmal mit einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 160 Theilen Wasser aus, setzt den klar geseiheten Abkochungen fünf Theile gepulverten ungelöschten Kalk zu, scheidet den Niederschlag ab, wäscht ihn etwas aus, trocknet ihn, und ziehet aus demselben dann mit siedendem Weingeiste die Alkaloide aus. Aus dieser geistigen Lösung bleiben, nach Abziehung des Weingeistes, die Alkaloide als eine braune Masse zurück, die, mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, an diese die Alkaloide abgiebt, dahingegen der gröfsere Theil der braunen färbenden Materie im Rückstande bleibt. Die gefärbten Salzlaugen werden mit Thierkohle erst entfärbt, und dann zur Krystallisation befördert. Die vom Kalkniederschlage erhaltenen Mutterlaugen werden, da sie stets etwas an Alkaloiden enthalten, mit einer Säure gesättigt, dann bis auf ¼tel eingedampft, und nun wiederum mit etwas Aetz-Kalk u. s. w. wie zuvor behandelt. Henry hält dieses Verfahren für passender bei den viel Chinin enthaltenden Chinasorten, als bei denen, die vorzugsweise viel Cinchonin enthalten.

Ich habe nach diesem Verfahren mehrmals gearbeitet, und es drangen sich mir dabei folgende Bemerkungen auf:

a) Durch das vorgeschriebene Sieden der Chinarinde mit Schwefelsäure wird unnöthiger Weise eine sehr grofse Menge fremder Materien mit gelöst, dann zum gröfseren Theil durch den Kalk gefällt, und hernach durch den Weingeist wieder gelöst. Die Menge dieser fremdartigen Stoffe wird aber sehr beträchtlich vermindert, wenn man statt des vorge-

schriebenen Siedepunkts nur eine Wärme von 40° R. anwendet, jedoch ist dann eine 3malige Ausziehung nothwendig. Die Wassermenge kann man bedeutend verringern. Ich rühre die gröblich gepulverte Chinarinde nur mit soviel Wasser an, dafs ein dünner Brei entsteht, füge auf 30 Theile China 1 Theil concentrirter Schwefelsäure hinzu, setze das Gemenge der obigen Wärme 24 Stunden lang aus und presse dann die Flüssigkeit ab. Dieses wiederhole ich 3mal, und finde die China dann stets von allem Alkaloide entblöfst.

b. Die grofse Menge freier Säure, welche in diesen Ausziehungen vorhanden, hält die fremdartigen Stoffe, wie schon Robert gezeigt, vorzugsweise in Lösung. Es ist deshalb zweckmäfsig, bevor man mit Aetzkalk die Alkaloide fällt, *die freie* Säure mit reiner Kreide möglichst zu *entfernen*, *damit* 24 Stunden stehen zu lassen, und den Niederschlag, der einen grofsen Theil der fremdartigen Stoffe enthält, abzuscheiden.

c. Statt der angegebenen Menge gepulverten Aetzkalks ist es zweckmäfsiger Kalkmilch zu nehmen, und davon so lange hinzuzusetzen bis das Curcumepapier gebräunt wird. Man gebraucht dann kaum, wie schon Arnaud zeigte, zwei Drittel der oben angegebenen Kalkmenge, und der vermittelst Kalkmilch sich bildende Niederschlag giebt die fremdartigen Stoffe an den Weingeist auch weniger leicht ab, als der mit gepulvertem Aetzkalk erhaltene. Ein kleiner Ueberschufs von Kalk mufs aber stets zugegen seyn; denn ist blofs soviel Kalk hinzugesetzt als eben zur Abscheidung erforderlich, so erhält man

bei weiterer Arbeit ein sehr mit fremdartigen Stoffen beladenes Alkaloid. Hingegen ist der Vorschlag von Arnaud, den Kalkniederschlag nicht zu trocknen, sondern ihn im stark ausgepreſsten Zustande gleich mit starken Weingeist auszuziehen, nicht zu empfehlen; denn ein solcher noch feuchter Niederschlag hält die fremdartigen Materien weniger stark zurück, als der gut ausgetrocknete.

d. Durch Anwendung der Schwefelsäure und des Kalks wird eine beträchtliche Menge Gyps gebildet, die den Niederschlag vermehrt, ihn nach dem Austrocknen schwer zerreiblich macht, und die Ausziehung der Alkaloide in etwas behindert. In dieser Rücksicht hat daher die weiter unten erwähnte Methode, wo Salzsäure statt Schwefelsäure angewandt wird, Vorzüge.

e. Die Reinigung der gefärbten Salzlaugen bewirkt die Thierkohle nicht so vollständig, als es nach den unten folgenden Herrmann'schen Verfahren durch das einfache salzsaure Zinnoxydul bei den mit Salzsäure erhaltenen Chinaauszügen Statt findet.

f. Daſs Henry seine Methode passender zur Ausziehung des Chinins als des Cinchonins fand, kann wohl nur darin seinen Grund haben, daſs er die weingeistige Ausziehung des Kalkniederschlags nicht heiſs filtrirte. Wird dieses unterlassen, so bleibt allerdings der gröſsere Theil des Cinchonins, da es so leicht aus der weingeistigen Lösung beim Erkalten krystallisirt, im Kalkniederschlage zurück. Filtrirt man aber die weingeistigen Auszüge noch heiſs, so ist die Henry'sche Methode eben so an-

wendbar zur Darstellung des Cinchonins, als des Chinins.

2. Das Verfahren von Voreton. Er ziehet die Chinarinde in der Kälte mit Wasser aus, dem $\frac{1}{100}$stel concentrirte Salzsäure beigemischt ist, und wiederholt dieses so lange, als noch die China der Flüssigkeit einen bitteren Geschmack ertheilt. Die Laugen versetzt er mit Bittererde in Uebermaaſs, kocht sie damit etwas ein, scheidet den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn, und ziehet dann mit starkem Weingeist in der Wärme die Alkaloide aus.

Dieses Verfahren liefert allerdings ein reineres Alkaloid als das ursprünglich Henry'sche Verfahren, es ist aber weit zeitraubender und kostbarer. Denn um in der Kälte aus der China alle Alkaloide auszuziehen, ist eine 5 bis 6malige Behandlung erforderlich, und die Anwendung der Bittererde macht sie kostbar. Auch bei dieser Methode ist es zweckmäſsig, bevor man mit reiner Bittererde die Alkaloide absondert, mit kohlensaurer Bittererde die freie Säure abzustumpfen, und den sich dabei erzeugenden Niederschlag abzusondern.

3. Das Verfahren von Duflos. Es unterscheidet sich von dem Voretonschen dadurch, daſs die China statt durch kalte Maceration, erst durch zweimalige Digestion und dann durch eine einmalige Auskochung ausgezogen, und demnächst statt Bittererde, Kalkmilch, bis das Curcumepapier alkalisch reagirt, angewandt wird. Zu jeder Digestion wendet derselbe auf 40 Theile China, 2 Theile gewöhnliche Salzsäure und so viel Wasser an, als nöthig ist, um

dem gröblichen Chinapulver eine Breiform zu geben. Die nachherige Auskochung mit Wasser dauert nur ¼ Stunde und erst gegen Ende derselben wird 1 Theil gewöhnliche Salzsäure auf obige Menge China hinzugefügt. Der geistigen Ausziehung des Kalkniederschlages setzt derselbe, wenn sie, wie bei Anwendung der Königschina, fast gar kein Cinchonin enthält, so viel Schwefelsäure, bis sie etwas übersättigt ist, etwas thierische Kohle und eine verhältnifsmäfsige Menge Wasser zu, ziehet den Weingeist ab, und filtrirt die zurückbleibende Lauge noch heifs, woraus dann beim Erkalten das schwefelsaure Chinin anschiefst. Durch Abspülen mit kaltem Wasser und Trocknen zwischen Fliefspapier, das die Mutterlaugen einsaugt, erhält man dann ein blendend weifses Salz. Ist Cinchonin und Chinin zusammen im Kalkniederschlage vorhanden, so filtrirt er die geistigen Auszüge noch heifs, und ziehet ⅔tel des Weingeistes ab. Das Cinchonin setzt sich am Boden und den Wänden des Destillirgefäfses ab, und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält nur Chinin. Das Cinchonin reinigt er durch nochmalige Lösung in Weingeist und demnächst durch Krystallisation.

Gegen dieses Verfahren habe ich nur das Folgende zu erinnern:

a. Dafs zur dritten Ausziehung Siedehitze angewandt wird. Herr Duflos hält zwar die Anwendung der Siedehitze beim dritten Male zur völligen Ausziehung der Alkaloide für nothwendig, mir ist sie aber auch dann stets gelungen, wenn ich zum dritten Male wie bei den beiden vorhergehenden eine Wärme von 40° R. anwandte, und jedesmal die China

gut auspreſste. Durch die Siedehitze kommt, wie schon oben erwähnt, eine gröſsere Menge fremder Stoffe in die Flüssigkeit, als nothwendig ist.

b. Auch bei dieser Methode ist es zweckmäſsig vor der Anwendung der Kalkmilch die freie Säure durch kohlensauren Kalk zu entfernen, weil dadurch zugleich ein beträchtlicher Antheil fremder Materien mit entfernt wird.

c. Die Reinigung der Alkaloide geht bei der hierunten folgenden Herrmannschen Methode leichter vor sich.

4) Das Verfahren von Hermann. Er ziehet die China mit Wasser, das 1 Procent starke Salzsäure enthält, aus, verdunstet den Auszug, bis er ein specifisches Gewicht von 1,1091 zeigt, setzt demselben dann so viel gelöstes, einfaches, salzsaures Zinnoxydul hinzu, bis er nur eine *weingelbe* Farbe noch hat, und scheidet das Zinn mit Schwefelkali ab. Nach einigen Tagen Ruhe ist der Chinaauszug fast wasserhell, worauf aus ihm vermittelst Aetzkali die Alkaloide gefällt und diese dann mit reinem Wasser abgespült werden. Erscheint der Niederschlag nach dem Trocknen noch nicht rein genug, so wird er nochmals in Salzsäure gelöst und mit Aetzkali gefällt. Die Alkaloide werden dann in starkem Weingeist gelöst, mit Schwefelsäure gesättigt und zur Krystallisation befördert. Durch nochmaliges Auflösen in starkem Weingeist oder auch durch bloſses Waschen mit demselben erhält man dann reine Salze. Der Auszug der Königschina wird durch das einfache salzsaure Zinnoxydul nicht gleich getrübt, aber beim nachherigen Zusatz von Schwe-

felkali wird er ebenfalls entfärbt. Da mit dem Zinn etwas von den Alkaloiden stets mit niederfällt, so wird der Zinnniederschlag bei einer künftigen Chinaausziehung wieder mit angewandt.

Das obige Verfahren, durch das jetzt so wohlfeile einfache salzsaure Zinnoxydul, die, die Chinaalkaloide begleitenden färbenden Stoffe abzuscheiden, ist von allen bis jetzt bekannten das Vorzüglichste, und übertrifft in dieser Rücksicht sowohl die Thierkohle, als auch das von Pelletier und Caventou, so wie von Geiger empfohlene essigsaure Blei. Die Fällung der Alkaloide vermittelst Aetzkali ist nicht kostbar, da nur eine verhältnifsmäfsig kleine Menge Aetzkali erforderlich ist, und man dagegen der geistigen Ausziehung eines voluminösen Niederschlags überhoben ist. Indefs kann man zur Absonderung auch Kalkmilch anwenden, ja man erhält dann durch Behandlung des Niederschlags mit Weingeist die Alkaloide in noch reinerer Gestalt.

5) Die Stratingh'schen Methoden. Nach der ersten werden 100 Theile China mit 500 Theilen Wasser und 5 Theilen Salzsäure von 1,180 sp. Gew. bei einer Wärme von 80° bis 90° Cent. ausgezogen, und die Ausziehung noch 2mal, jedoch nur mit dem Zusatze von 4 und 3 Theilen Salzsäure, wiederholt. Diesen Auszügen werden nun 5 Theile schwefelsaure Bittererde und dann soviel Aetzkali zugefügt, als zur Niederschlagung nothwendig ist, und aus dem Niederschlage die Alkaloide mit Weingeist ausgezogen. Nach der zweiten wird die China statt mit salzsäurehaltigem mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, und da-

her bei der ersten Digestion 5 Theile, bei der zweiten drei Theile und bei der dritten zwei Theile concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. In den Auszügen werden dann 7½ Theile Alaun gelöst, und zur Niederschlagung basisches kohlensaures Kali angewandt. Die dritte Methode unterscheidet sich blofs dadurch von der Henry'schen, dafs zur Ausziehung Schwefelsäure und Salzsäure zugleich angewandt werden.

Keine dieser Methoden hat Vorzüge vor der abgeänderten Henry'schen. Bei den ersten beiden erhält man zwar einen Niederschlag, dessen Gewicht weniger beträgt, als der, den man nach der Henry'schen Methode erhält, da er aber dagegen specifisch leichter ist und deshalb auch einen grofsen Umfang einnimmt, so ist seine Ausziehung eben so beschwerlich. Die Alkaloide erhält man darnach auch nicht reiner, als sie die Henry'sche Methode liefert.

6. Die Colomb'sche Methode. Die China wird nach dieser mit Essigsäure ausgezogen, und die Alkaloide werden demnächst mit reinem Ammonium niedergeschlagen. Mit dieser Methode kommen in der Hauptsache auch die Vorschläge anderer überein, welche Schwefel- oder Salzsäure zur Ausziehung anwenden, und mit reinem Kali oder Natron die Alkaloide fällen.

Alle diese Methoden haben, gegen die Henry'sche gehalten, das für sich, dafs man dabei an Weingeist erspart und schneller zum Ziele kommt, aber die Anwendung der Aetzkalien vertheuert sie wieder, und die Alkaloide, namentlich das Chinin,

erhält man darnach in noch unreinerer Form, als nach der Henry'schen Methode.

Dritte Abtheilung.

Verfahrungsarten, die mit der Ausziehung der Chinarinde durch kalische Lösungen beginnen.

Hierher gehören die Verfahrungsarten von Badollier und Guilbert.

Ersterer kocht einen Theil China mit 6 Theilen Wasser und so viel Aetzkali, daſs die siedende Flüssigkeit noch einen starken Laugengeschmack hat, eine Viertelstunde lang, preſst nach dem Erkalten die Flüssigkeit aus, und wäscht den Rückstand so lange mit Wasser, als es noch gefärbt wird. Die auf diese Art ausgelaugte China zieht derselbe nun mit salzsäurehaltigem Wasser aus, setzt den Auszügen von einem Pfunde China eine Unze schwefelsaure Bittererde und dann so viel Aetzkali zu, als zur Niederschlagung nothwendig, und behandelt den Niederschlag übrigens auf die gewöhnliche Weise.

Guilbert zieht die China erst mit verdünntem ätzenden Ammonium aus, behandelt sie demnächst mit Schwefelsäure und stellt so die schwefelsauren Alkaloide dar.

Es ist nicht zu läugnen, daſs man auf diese Weise den gröſsern Theil, der in den Chinasorten vorhandenen Alkaloide gleich, in einem ziemlich reinen Zustande erhält, aber ein Verlust ist dabei unvermeidlich, und er ist selbst noch etwas gröſser, als man bei der bekannten Schwerlöslichkeit der Chinaalkaloide nach der Menge der zur Ausziehung ange-

wandten Flüssigkeit zu schliefsen berechtigt ist. Nach meinen Versuchen verfährt man übrigens am besten und wohlfeilsten dabei auf folgende Weise:

Einen Theil gröblich gepulverte China kocht man mit 4 Theilen gutem Kalkwasser so weit ein, bis das Ganze einen dünnen Brei bildet, läfst ihn erkalten, und prefst demnächst die Flüssigkeit von der China ab. Dieselbe Arbeit wiederholt man noch 2mal auf dieselbe Weise. Die so ausgelaugte China rührt man nun mit Wasser, dem $\frac{1}{18}$tel des Gewichts der China von einer 1,175 specif. schweren Salzsäure zugesetzt ist, zur Breiform an, setzt das Gemenge 24 Stunden einer Wärme von 40° R. aus, prefst dann die Flüssigkeit stark aus, und wiederholt die Ausziehung noch einmal auf dieselbe Weise. Bei dem aufgequollenen Zustande, in welchem sich die China durch die vorherige Behandlung *mit Kalkwasser* befindet, wird durch diese 2malige Ausziehung, wenn der Rückstand beide Male gut ausgeprefst wurde, alles Alkaloid ausgezogen. Siedehitze darf man aber zur Ausziehung nicht anwenden, weil man sonst dennoch eine stark gefärbte Flüssigkeit erhält. Die erhaltenen Laugen werden durch ruhiges Hinstellen abgeklärt, die helle Flüssigkeit bei mäfsiger Wärme beträchtlich concentrirt, und daraus dann mit Aetzkali die Alkaloide gefällt. Diese süfst man mit kaltem Wasser aus, löst sie im heifsen Weingeist, und sondert durch Krystallisation das Cinchonin, wenn solches vorhanden, vom Chinin. Ich ziehe jedoch die Herrmannsche Methode dieser vor, weil sie kürzer ist, und der Preis des angewandten einfachen salzsauren Zinnoxyduls

nicht so viel beträgt, als der Verlust an Alkaloïd, den man nach dieser Methode stets erleidet.

Im Allgemeinen bemerke ich nur noch, daſs die Reinigung des gefärbten Cinchonins mit weit gröſserer Leichtigkeit vor sich geht, als wie die des Chinins. Da das Cinchonin aus der heiſsen geistigen Lösung beim Erkalten leicht krystallisirt, und die färbenden Theile gröſstentheils im Weingeist, auch in der Kälte, gelöst bleiben, so kann man schon auf diese Weise, zumal wenn man dem Weingeiste, damit die färbenden Theile besser darin gelöst bleiben, etwas ätzendes Ammonium zusetzt, die Reinigung vollbringen; ein Verfahren, das beim Chinin wegen seiner Unkrystallisirbarkeit nicht anwendbar ist.

2.

Ueber das schwefelsaure Cinchonin und Chinin,

von

Baup *).

Schwefelsaure Cinchoninsalze.

Pelletier und Caventou sagen in ihrer Abhandlung über die Chinarinden **), nachdem sie vorher die hauptsächlichsten Eigenschaften des schwefelsauren Chinchonins angeführt haben; „die Schwefelsäure scheint mit dieser Base kein saures Salz zu bilden; denn die Krystalle, welche man aus einer sau-

*) Aus dem Annals de Chimie et de Physique. B. 27. S. 323. übersetzt vom Dr. Meiſsner.

**) S. d. Journ. neuere Reihe B. 2. S. 413.

ren Auflösung erhält, waren nicht bemerklich von denen aus einer neutralen Auflösung gewonnenen verschieden; durch öfteres Umkrystallisiren konnte man sie von dem Säure-Ueberschufs befreien." Diese Behauptung hielt mich damals von der Untersuchung ab, ob das Cinchonin nicht eben so gut wie das Chinin, mit der Schwefelsäure ein saures Salz bilden könne. Demungeachtet glaubte ich doch später meine Zweifel durch einige Versuche berichtigen zu müssen, welche mich sogleich überzeugten, dafs es auch ein saures schwefelsaures Cinchonin giebt, dessen Zusammensetzung nicht weniger constant ist, als die des sauren Chininsalzes: denn weder wiederholtes Waschen noch Krystallisiren vermag es zu zersetzen oder den Säure-Ueberschufs zu entfernen. Es ist wohl die Bemerkung überflüssig, dafs diese sauren Salze, wegen der geringen Sättigungscapacität der Basen, wenigstens zum Theil neutral werden, wenn man sie in den Laboratorien den Ammoniak-Dünsten ausgesetzt läfst, oder zu ihrer Auflösung Wasser nimmt, welches kohlensaure Erden enthält.

Ich werde nun erst die vorzüglichsten Eigenschaften des sauren schwefelsauren Cinchonins anführen, dann einige Bemerkungen über das neutrale Salz und die Analyse beider anreihen.

Saures schwefelsaures Cinchonin.

Setzt man dem neutralen schwefelsauren Cinchonin etwas Schwefelsäure zu, und verdampft die Auflösung bis zur schwachen Salzhaut, so erhält man nach einiger Zeit das krystallisirte saure Salz. Ist

das neutrale Salz nicht ganz rein, oder hat man zu viel Säure hinzugethan, so schieſst es langsam und in kleinen, wenig consistenten Krystallen an; will man es daher gröſser und reiner haben, so muſs man es von neuem krystallisiren lassen. Löst sich das zuerst angeschossene saure Salz nicht in ungefähr seinem Gewichte kaltem Wasser auf, so ist dieſs eine Anzeige, daſs neutrales Salz beigemengt ist, und man noch etwas Säure zusetzen muſs.

Im reinen Zustande ist das saure Salz ganz ungefärbt; bei der gewöhnlichen Temperatur bleibt es an der Luft unverändert, ist erstere aber etwas erhöht, oder letztere sehr trocken, so wird es ein wenig opak. In gelinder Wärme verwittert es schneller als das saure schwefelsaure Chinin. Es krystallisirt in rhomboidalen Octaedern, die ich aber nur segmentförmig, oder parallel den beiden entgegengesetzten Seitenflächen getrennt, beobachtet habe. Diese Krystalle zeigen oft einige Kanten und Ecken mit Facetten besetzt; sie lassen sich leicht senkrecht auf die groſse Axe spalten und geben einen netten glänzenden Schnitt. Das Salz löst sich in 0,46 Theilen Wasser von 14° C. Temperatur, und in 0,9 Theilen 0,85 gradigen Alkohol bei 14° C., sowie in gleichen Theilen absolutem Alkohol auf; Schwefeläther nimmt nichts auf.

Neutrales schwefelsaures Cinchonin.

Die Krystalle desselben schienen mir rhomboidale Prismen von 83° und 97 zu seyn; sie sind sehr kurz und oben abgestumpft; zuweilen bemerkt man noch an der Spitze eine Abstumpfungsfläche der

stumpfen Ecke des Prisma. Oft sind diese Prismen unregelmäſsig, und haben nur zwei den angeführten gleiche Winkel; dann findet man sie wieder sehr zusammengedrückt, und an ihrer Spitze einen einspringenden Winkel, wo es dann Zwillingskrystalle sind. Sie lassen sich parallel den Seiten des *Prismas* spalten.

Das Salz ist in $6\frac{1}{2}$ Theilen 0,85 gradigem, und $11\frac{1}{2}$ Theilen absolutem Alkohol, bei 13° C. Temperatur auflöslich; vom Wasser bedarf es ungefähr 54 Theile bei gewöhnlicher Temperatur.

Zusammensetzung der schwefelsauren Cinchoninsalze.

Die Verfasser der oben angeführten Abhandlung haben sich nicht mit der Bestimmung der Zusammensetzung des krystallisirten neutralen *schwefelsauren* Cinchonins beschäftigt, sondern bloſs die zur Sättigung einer bestimmten Menge Cinchonins nöthige Schwefelsäure erforscht. Sie fanden, daſs sich 100 Theile Base mit 13,021 Theilen Schwefelsäure verbinden, und folglich das Atomgewicht durch die Zahl 38,488 ausgedrückt werden müsse.

Es wird unnütz seyn, die mit den Salzen unternommenen Zerlegungen umständlich anzuführen, und ich beschränke mich daher auf die des neutralen schwefelsauren Cinchonins, um ein Beispiel meines Verfahrens zu geben.

Zur Ausmittelung des Krystallisationswassers, trocknete ich verschiedene Mengen Salz bei 120° C. Temperatur so lang, als sich noch eine Gewichtsverminderung zeigte. Im ersten Versuche verloren

0,937 Gr. Krystalle 0,044 Gr. oder 4,69 Procent; im zweiten verloren 1,741 Gr., 0,081 Gr. oder 4,65 Procent, also als Mittel auf 100 Theile Salz 4,67 Theile. Nicht mit gleicher Leichtigkeit läfst sich der Wassergehalt der sauren Salze bestimmen; denn der Säure-Ueberschufs hält die letzten Antheile Wasser mit solcher Stärke zurück, dafs man sie nicht ganz entfernen kann. Aufserdem läfst sich das Gewicht dieser Salze nach dem Trocknen nur sehr schwer angeben, denn sie ziehen so schnell die Feuchtigkeit der Luft an, dafs sie schon vor dem völligen Erkalten auf der Wage einen Ausschlag geben.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure, wurden die eben erwähnten Mengen des trocknen Salzes, jede für sich, in essigsaurem Wasser aufgelöst, mit salzsaurem Baryt gefällt, und die überstehende klare Flüssigkeit sorgfältig getrennt. Beim Auswaschen des schwefelsauren Baryts bediente ich mich des salpetersauren Ammoniaks, um die Flüssigkeit abzuklären, und trocknete und glühte den Niederschlag in den Präcipitations-Tiegel selbst. Die 0,937 Gr. Salz des ersten Versuchs gaben 0,296 Gr., die 1,741 Gr. des zweiten Versuchs 0,552 Gr. schwefelsauren Baryt, oder auf 100 Theile Cinchoninsalz 10,89 und 10,93, als Mittel 10,91 Schwefelsäure, wenn man den schwefelsauren Baryt zu 14,5 (Säure 5 + Baryt 9,5) annimmt.

Obgleich das Cinchonin von dem Ammoniak aus seinen Auflösungen gut gefällt wird (ein Mittel, welches mir zur Gewinnung des reinen Cinchonin und Chinin sehr anwendbar scheint), so zog ich

doch in diesem Falle, sowohl wegen der Schwierigkeit sein Gewicht zu bestimmen, als auch wegen seiner Leichtauflöslichkeit im Wasser, die einfache Subtraction vor. Hierdurch findet man nun, daſs 100 Theile krystallisirtes neutrales schwefelsaures Cinchonin 84,42 Th. Cinchonin enthalten (denn 4,67 + 10,91 + 84,42 = 100), und es würde folglich das Atomgewicht dieser Base 38,689 seyn, welche Zahl sich wenig von der durch Pelletier und Caventou gefundenen (38,488) entfernt.

Nach einigen über die Zusammensetzung des Cinchonins angestellten Betrachtungen, worauf ich ein anderes Mal zurückkommen werde, nehme ich die runde Zahl 39 für das wirkliche stöchiometrische Gewicht eines Atoms Cinchonin an; den Sauerstoff als Einheit gerechnet. Das Resultat meiner Versuche, welches mit der atomistischen *Theorie* übereinstimmt, berechtigt mich, die schwefelsauren Cinchoninsalze, auf folgende Art zusammengesetzt, zu betrachten.

Krystallisirtes neutrales schwefelsaures Cinchonin.

1 Atom Cinchonin	= 39	» 84,324	» 88,636	» 100		
1 — Schwefelsäure	= 5	» 10,811	» 11,364	» 12,820		
2 — Wasser	= 2,25	» 4,865	100,000			
	46,25	100,000				

Krystallisirtes saures schwefelsaures Cinchonin.

1 Atom Cinchonin	= 39	» 67,241	» 79,592	» 100
2 — Schwefelsäure	= 10	» 17,241	» 20,408	» 23,641
8 — Wasser	= 9	» 15,518	100,000	
	58	100,000		

Schwefelsaure Chininsalze.

Ich habe mit Robiquet *), jeder für sich, gefunden, daſs das Chinin mit der Schwefelsäure ein saures Salz zu bilden vermag **). Robiquet betrachtete das schön bekannte schwefelsaure Chinin als ein basisches Salz, und zeigte, daſs das saure schwefelsaure Chinin und das schwefelsaure Cinchonin die nämliche Form besitzen. Bei Gelegenheit meiner Versuche über die schwefelsauren Cinchoninsalze, revidirte ich mehrere meiner früheren Beobachtungen, konnte sie aber nicht mit den Erfahrungen Robiquet's in Uebereinstimmung bringen; ich glaube folglich, meine späteren Beobachtungen an jene früheren hier anreihen zu müssen, da sie uns die in der Medicin so schätzbaren Salze näher kennen lehren.

Neutrales schwefelsaures Chinin.

Dieses Salz verwittert schnell an der Luft; es verschwinden dabei $\frac{3}{4}$ seines Krystallisationswassers, während $\frac{1}{4}$ mit dem Salze verbunden bleibt. Es löst sich bei 13° C. in 740 Theilen und bei 100° C. in ungefähr 30 Theilen Wasser auf; Alkohol von 0,85 Grad nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa $\frac{1}{60}$, kochender ein viel gröſseres Verhältniſs auf.

Saures schwefelsaures Chinin.

Im reinen Zustande ist dieses Salz ganz ungefärbt; es hält sich unverändert an der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur; seine Krystalle bilden

*) Annales de Chimi. B. 17. S. 316.

**) S. dieses Journ. neuere R. B. 4. S. 264.

ein rechtwinklich vierseitiges Prisma, welches bald flachgedrückt, bald mit viereckiger Basis erscheint; sie laufen entweder in eine Abstumpfungsfläche, oder in zwei, drei, vier Zuspitzungsflächen aus, welche auf den Seitenflächen des Prisma aufsitzen; sie lassen sich leicht parallel den Seiten des Prisma spalten. Durch Abkühlung krystallisirt das Salz gewöhnlich in kleinen Nadeln; will man daher gröfsere Krystalle gewinnen, so mufs man eine concentrirte Auflösung desselben an einen Ort stellen, wo die Temperatur der Luft etwas höher ist. Bei 13° C. Temperatur löfst es sich in 11 Th. bei 22° C. nur in 8 Th. Wasser auf; wird die Wärme bis auf 100° C. verstärkt, so schmelzt es in seinem eigenen Krystallwasser. In schwachem so wie absolutem Alkohol ist es in der Wärme viel auflöslicher, als in der Kälte. Die Krystalle, welche aus starkem Alkohol anschiefsen, *zerfallen sogleich* zu Pulver, wenn sie der Luft ausgesetzt werden.

Zusammensetzung der schwefelsauren Chininsalze.

Das neutrale Salz, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente, war aus dem reinen sauren Salze, mittelst kohlensauren Baryt und zweimaliger Krystallisation, gewonnen.

Zur Bestimmung des Krystallwassers, brachte ich das noch nasse Salz so lange an einen kühlen und feuchten Ort, bis es gut abgetrocknet war; nun wog ich es schnell, und setzte es mehrere Tage der freien Luft aus, während die Temperatur etwa 20° C. betrug. Schon nach 24 Stunden war das Salz vollkommen verwittert und zeigte weiter keine Gewichts-

Abnahme bei längerer Berührung mit der Luft. Als es hierauf in einem Apparate über Feuer ausgetrocknet wurde, so verlor es genau noch $\frac{1}{3}$ der Menge des durch Verwitterung fortgegangenen, oder $\frac{1}{4}$ des ganzen Krystallwassers, welches jedoch wieder aus der Luft von ihm angezogen wurde. Die öftere Wiederholung dieses Versuchs berechtigt mich zu dem Schlusse, dafs das verwitterte Wasser sich darin in bestimmten Verhältnissen vorfindet.

Da Pelletier und Caventou fanden, dafs 100 Theile Chinin 10,904 Theile Schwefelsäure zur Sättigung erfordern, so nahmen sie die Zahl 45,906 als Atom-Gewicht dieser Base an. Robiquet fand in 100 Theilen des sauren Salzes 63,5 Base und 19,1 Säure; in dem basischen schwefelsauren Chinin 1ster Krystallisation 79 Base und 11,3 Säure; in derselben Art dieses Salzes 3ter Krystallisation 80,9 Base und 10 Säure. In dem ersten Falle kamen auf 100 Theile Chinin 30 Säure; in dem zweiten 14,30, und in dem dritten 12,3. Ist nun, wie ich voraussetze, das an den 100 Theilen Fehlende, Wasser, so ist seine Menge zu gering. Der von Robiquet, zur Bestimmung des Chinins, eingeschlagene Weg, scheint mir keine hinlängliche Genauigkeit zuzulassen; durch Fällung mit etwas überschüssigem Ammoniak in der Kälte, wird man ein der Wahrheit sich mehr näherndes Resultat erhalten können.

In meiner früheren Note hatte ich schon die Zahl 45, für den Werth eines Atoms Chinin angenommen, da sie mehr mit meinen Versuchen übereinstimmte, als die von Pelletier und Caventou angegebene; jetzt bestätige ich dieses mit gröfse-

rem Vertrauen, weil sie sich mir auch aus gleichen Betrachtungen ergeben hat, wornach ich das Atomgewicht des Cinchonins bestimmte.

Da die durch das Experiment gefundene Zusammensetzung der schwefelsauren Chininsalze nach Wunsch mit der theoretischen Berechnung übereinstimmte, so stehe ich nicht an, letztere als den richtigsten Ausdruck ihrer Natur mitzutheilen.

Krystallisirtes saures schwefelsaures Chinin.

1 Atom Chinin	= 45	»	61,644	»	81,819	»	100
2 — Schwefelsäure	= 10	»	13,698	»	18,181	»	22,222
16 — Wasser	= 18	»	24,658		100,000		
	73						

Krystallisirtes neutrales schwefelsaures Chinin.

1 Atom Chinin	= 45	»	76,272	»	90,0	»	100
1 — Schwefelsäure	= 5	»	8,474	»	10,0	»	11,111
8 — Wasser	= 9	»	15,254	»	100,0		

Verwittertes neutrales schwefelsaures Chinin.

1 Atom Chinin	= 45	»	86,12
1 — Schwefelsäure	= 5	»	9,57
2 — Wasser	= 2,25	»	4,31
	52,25		100,00

oder:

100 trockn. schwefels. Salz 18 Wasser	= krystallisirtes neutr. schwefels. Chinin.
100 trockn. schwefels. Salz 4,5 Wasser	= verwittertes neutr. schwefels. Chinin.

Aus der Uebersicht der Zusammensetzung der Cinchonin- und Chininsalze ergiebt sich leicht, daſs

die sauren Salze doppelt soviel Säure enthalten, als die neutralen, und daſs der Wassergehalt des sauren Chininsalzes ebenfalls das Doppelte, dagegen der des sauren Cinchoninsalzes das Vierfache des neutralen Salzes ist.

Noch muſs ich bemerken, daſs es nicht einerlei ist, in der Medicin gleiche Gaben von einem neutralen schwefelsauren Chinin anzuwenden, welches, gut verwahrt, an einem kühlen und feuchten Orte (z.B. dem Keller) aufgehoben, und von einem solchen, welches in einem schlecht verschlossenen Gefäſse oder gar an der Luft bewahrt wurde; denn das erstere kann nur 76 Procent, das letztere dagegen bis 86 Procent Chinin enthalten. Es scheint mir daher zweckmäſsig, nur das verwitterte Salz anzuwenden, da dessen Zusammensetzung unveränderlich ist.

8.

Anzeige eines neuen in der Jalappenwurzel entdeckten Alkaloids,

von

Hume dem jüng.

(Aus Ferussac's Bulletin Juni 1824. S. 129.)

Herr Hume jun. zeigt an *), daſs er so eben eine neue, den kürzlich entdeckten Alkaloiden des Opiums, der China, der Krähenaugen u. s. w. analoge Substanz aus der Jalappa dargestellt habe. Er schlägt vor, sie Jalappin zu nennen. Da die Menge, die er erhielt, sehr klein war, so konnte er die che-

*) Im Lond. Med. und phys. Journ. April 1824. S. 340.

mischen Eigenschaften dieses neuen Alkaloids eben so wenig bestimmen, als seine Wirkung auf die thierische Oekonomie.

Folgendes ist das von Hrn. Hume angezeigte Verfahren, um das Jalappin abzuscheiden. Er *liefs* eine Unze gröblich gestossene Jalappenwurzel zwölf bis vierzehn Tage lang in concentrirter Essigsäure maceriren. Auf diese Weise erhielt er eine stark gefärbte Tinctur, welche er filtrirte und mit Ammoniak im Ueberschuſs versetzte. Dieses Gemisch lieſs nach starkem Schütteln sehr rasch einen sandigen Niederschlag fallen, und es setzten sich dabei einige Krystalle an die Wände des Gefäſses ab. Er sammelte Niederschlag und Krystalle, wusch sie mit destillirtem Wasser, löste sie von neuem in einer kleinen Menge concentrirter Essigsäure, und setzte der Auflösung wiederum Ammoniak im Ueberschusse zu, welches das Jalappin in Gestalt kleiner weiſser nadelförmiger Krystalle niederschlug.

Diese Substanz hat weder bemerkbaren Geruch noch Geschmack; sie scheint viel schwerer als das Morphium, das Chinin und andre analoge Substanzen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, ja sie ist darin vielleicht durchaus unauflöslich, heiſses Wasser löset davon nur eine kleine Menge auf. Der Aether hat auf sie keine Wirkung; aber der Alkohol löst sie leicht auf. Es ist sehr leicht, das Jalappin von den extractiven und Farbe-Stoffen zu trennen, zu welchen es nur eine geringe Anziehung zu haben scheint. — Herr Hume meint, daſs, wenn man mit mehr Genauigkeit arbeitete als es ihm möglich

zwar, man ungefähr fünf Gran Jalappin *) aus der Unze Jalappenwurzel erhalten könne.

4.

Ueber die narkotische Base der Belladonna, von *Dr. F. Runge* **).

Wenn das wässerige Extract des Belladonnakrauts mit basisch-essigsaurem Blei (Bleiessig) niedergeschlagen, die Flüssigkeit von dem gelösten Blei durch Schwefelwasserstoff gereinigt und dann abgeraucht wird: so erhält man durchs Ausziehen dieser Masse mit 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol eine hellgelbe Flüssigkeit, welche die narkotische Base der Belladonna mit Essigsäure verbunden enthält. Sie verursacht, in Wasser gelöst, eine starke Erweiterung der Pupille im Auge einer Katze, und entbindet, mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, Essigsäure.

*) Nach den Versuchen von Dulk in Königsberg (siehe Berl. Jahrbuch der Pharmacie B. 27. Abth. 1 pag. 41. u. f.) ist in der Jalappenwurzel keine Spur eines Alkaloids enthalten. Das obige Hume'sche Jalappin ist eine Verbindung des Jalappenharzes mit der Essigsäure, von der man mehrere Abänderungen, je nachdem man mehr oder weniger Säure mit dem Harze in Verbindung läfst, erhalten kann, die unter günstigen Umständen krystallisirbar sind. Erhitzt entwickeln sie sämmtlich Essigdämpfe, und zwar weit eher als das Harz anfängt sich zu zersetzen, so dafs jene Dämpfe also nicht als Product des letzteren angesehen werden können. Schwefelsäure entwickelt ebenfalls aus ihnen Essigsäure.

Stoltze.

**) Auszug aus den Annal. de chimie et de physique. Septembr. 1824. S. 82., von A. Lud. Gischa.

Schon 1819 beobachtete ich, dafs, wenn man diese im Wasser aufgelöste essigsaure Belladonnabase im Ueberschusse mit Kali, Natron oder Kalk versetzt, und damit einige Tage in Berührung läfst, die Flüssigkeit die Eigenschaft verliert, auf die Pupille erweiternd zu wirken. Ich schlofs aus diesem mehrmals wiederholten Versuche, dafs die Alkalien zerstörend auf den narkotischen Stoff wirken.

Doch als später mehrere Pflanzenbasen mit Aetzalkalien niedergeschlagen wurden, ohne ihre Wirkung auf den thierischen Organismus zu verlieren, zweifelte ich, dafs in dem angeführten Versuche die Alkalien wirklich zerstörend auf die narkotische Materie wirkten; vielmehr glaubte ich, dafs sie blofs niederschlagend wirkten, besonders da bei dem angeführten Versuche immer ein Niederschlag entstanden war, mit dem ich unglücklicher Weise keinen Versuch, hinsichtlich auf Erweiterung der Pupille, angestellt hatte (während die Unwirksamkeit der Flüssigkeit auf die Pupille von der Unauflöslichkeit des narkotischen Niederschlags im Wasser herrühren könnte).

Erst, als Herr Quesneville in Paris aus 200 Pfunden Belladonnablätter die narkotische Base abgeschieden wünschte, und mir die Direction der Arbeit übertrug, gelangte ich zur Entscheidung über diesen Gegenstand. Die Abkochung der Blätter wurde mit basisch-essigsaurem Blei niedergeschlagen, filtrirt, und aus der Flüssigkeit das gelöste Blei anfangs durch Schwefelsäure und zuletzt durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgeraucht und mit dem

20fachen Gewichte Alkohols behandelt, wobei ein bedeutender brauner Rückstand blieb. Der Alkohol wurde abgezogen und der Rückstand nochmals mit einem Gemisch aus 1 Theil Aether und 4 Theilen Alkohol behandelt; es blieb eine braune Materie ungelöst am Boden des Gefäfses. Die erhaltene klare Flüssigkeit wurde wieder abdestillirt und der Rückstand in 30 Theilen Wasser gelöst. Die Auflösung war hellgelb, ein Tropfen davon bewirkte in dem Auge einer Katze eine Erweiterung der Pupille, die 20 Stunden anhielt. Diese Auflösung wurde mit so viel Kalkmilch vermischt, dafs der Kalk vorherrschte, öfters umgerührt und dann drei Tage ruhig stehen gelassen. Es bildete sich ein beträchtlicher Niederschlag von hellgelber Farbe. Die darüber stehende Flüssigkeit war wenig gefärbt, verbreitete einen unangenehmen Geruch und zeigte keine Wirkung auf die Pupille.

Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelsäure gesättigt, die erhaltene Flüssigkeit abgedampft und dann mit Alkohol behandelt. Das alkoholische Extract enthielt eine organische Materie, mit Schwefelsäure verbunden die auflöslich in Wasser war, jedoch keine Erweiterung der Pupille bewirkte. Ich prüfte darauf den durch Digestion mit Alkohol entstandenen Niederschlag, indem ich einen Tropfen der Auflösung auf das Auge brachte. Er war aber auch der Eigenschaft, auf die Pupille zu wirken, beraubt.

Nach diesen Versuchen leidet es keinen Zweifel, dafs der narkotische Stoff der Belladonna, selbst durch sehr verdünnte alkalische Flüssigkeiten, z. B.

Kalkwasser, so sehr zerstört oder verändert wird, dafs seine Einwirkung auf das Auge aufhört. Das Bilsenkraut (Hyosc. niger), auf dieselbe Art behandelt, lieferte gleiche Resultate. Es waren also die aus meinen frühern Versuchen gezogenen Schlüsse richtig; und es folgt daraus, dafs man sich nicht der Aetzalkalien zur Bereitung der narkotischen Basen bedienen dürfe.

Nach diesen Resultaten wandte ich die Bittererde an, um die narkotischen Basen von den Säuren und übrigen Stoffen zu trennen; um so mehr, da die reine Magnesia, selbst bei der Temperatur des siedenden Wassers, nicht zerstörend auf die Basen wirkt und sie nicht der Eigenschaft beraubt, die Pupille zu erweitern.

In den Fällen, wo man bisher von der reinen Magnesia bei diesen Untersuchungen *Gebrauch* machte, wandte man sie immer calcinirt an, in welchem Zustande sie wegen ihrer Cohäsion sehr langsam auf den Saft der Pflanzen wirkt. Deshalb habe ich versucht, mir die Magnesia als Hydrat zu verschaffen, indem ich eine Auflösung von reinem Kali mit der Lösung schwefelsaurer Magnesia in der Art mischte, dafs die letztere vorherrschte *). Der

*) Unter dieser Bedingung habe ich keinen Niederschlag erhalten, wenn das Kali, wie es hier verlangt wird, *rein*, also gänzlich frei von Kohlensäure war. Es bildet sich vielmehr sogleich ein dreifaches Salz, aus Schwefelsäure, Bittererde und Kali, welches sich mir auch in Krystallen darstellte, wie solches schon von Link, Berthollet und Beudant erhalten wurde. Erst wenn man einen Ueberschufs von Aetzkalilösung zu der Auflösung der schwefelsauren Bittererde setzt, fällt die Bittererde als Hydrat nieder; welches ich durch Auslaugen mit Was-

wässerige Auszug der Belladonna wurde hierauf mit dieser Zusammensetzung, (welche das Hydrat der Magnesia, schwefelsaure Magnesia, und schwefelsaures Kali enthielt) gemischt, und bei einem lebhaften Feuer zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher sich leicht trocknen und pulvern liefs, wurde mit siedendem Alkohol von 42° B. behandelt. Die dadurch erhaltene hellgelbe Auflösung hinterliefs nach dem freiwilligen Verdampfen eine krystallinische Masse, welche das geröthete Lackmuspapier schwach blau färbte, sich im Wasser auflöste, und in der Pupille eine sehr starke Erweiterung hervorbrachte. Die Verbindungen dieses Körpers mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure hatten dieselbe Wirkung auf das Auge.

5.

Einkornmehl (Triticum monococcon),

untersucht

vom

Prof. *Zenneck* in Hohenheim.

Das Einkorn (Trit. monococcon) wird in der hiesigen Gegend von den Landleuten ziemlich häufig gebaut, und liefert ihnen ein sehr kräftiges Mehl, das sie theils bei dem Brodbacken, theils bei Zubereitung ihrer Mehlspeisen in Verbindung mit anderem Mehl benutzen.

A. Seine Zersetzung auf dem nassen Wege wur-

---

ser (das zuletzt ein wenig mit Schwefelsäure angesäuert wurde) von dem überschüssigen Aetzkali zu befreien mich bemühte. Giese.

de nach einer bekannten hierbei anwendbaren Methode mit 960 Granen ungebeutelten (blofs geschrotenen) und ungetrockneten, oder 802 Gr. getrockneten Mehls vorgenommen und lieferte folgende Resultate:

1. Die Faser, die mit dem Kleber in der Hand zurückblieb und durch Aetzkali davon getrennt wurde, betrug = 20 Gr.; diejenige aber, die sich mit dem Stärkemehl abgeschlämmt hatte, und theils durch weiteres Abschlämmen, theils durch Kochen mit Wasser davon frei gemacht werden mufste, wog noch einmal so viel, also = 40 Gr. und folglich war das ganze Gewicht der Faser (oder Hülsensubstanz) = 60 Gr.

2. Der mit der Faser verbundene Kleber wog zusammen = 140 Gr., die getrennte Faser = 20 Gr.; folglich der Kleber *) allein = 120 Gr. — Eine Behandlung der mit der Stärke niedergefallenen Fasersubstanz mit Aetzkali zeigte keinen Klebergehalt an, und es war demnach bei dem Auskneten und Abwaschen kein Kleber mit fortgerissen.

3. Die Stärke, welche ich erhielt, hatte sich bei der Auswaschung des Mehls in drei Partien getheilt.

a) Der in der Schüssel sich setzende Haupttheil hatte eine in das Graue sich ziehende weifse Farbe und wog nach dem Trocknen in der Sonne = 336 Gr.

*) Der aus der kalischen Auflösung niedergeschlagene Kleber hat zwar, mit Schwefelsäure niedergeschlagen und ausgewaschen, die Consistenz und Farbe von Hefe erhalten; aber nicht den entferntesten Geruch darnach.

d) Der in dem Filtrum des Abschlämmwassers zurückgebliebene Theil betrug = 108 Gr.

e) Der mit der Fasersubstanz in der Schüssel verbunden gewesene Theil Stärke wog mit der Faser zusammen = 120 Gr.; da nun die letztere nach dem Auskochen = 40 Gr. betrug, so war also das Gewicht von dieser abgetrennten Stärke = 80 Gr., und folglich das von der gesammten Stärke = 336 + 104 + 80 = 520 Gr.

4. Das bei dem Abdampfen und Abschäumen gewonnene Eiweifs wog getrocknet = 11 Gr.

5. Der eingekochte Extract zerfiel bei der Behandlung mit kaltem Alkohol von 37° (Beck) in 8 Gr. auflösliche und 83 Gr. unauflösliche Theile; von jenen lösten sich im Aether auf 1,5 Gr. (Harz) und 6,5 Gr. blieben unaufgelöst (Seifenstoff); von diesen hatte Alkohol von 20° aufgelöst 40 Gr. (Zucker) und der unaufgelöste Rest wog 43 Gr. (Schleim). Das Gewicht des gesammten Extracts betrug = 91 Gr. Es bestehen also 802 Gr. getrockneten und ungebeutelten Mehls oder 100 Theile aus:

Faser . . .	60 Gr.	7,481.
Kleber . . .	120 —	14,963.
Stärke . . .	520 —	64,838.
Eiweifs . .	11 —	1,371.
Extract . .	91 —	11,347.
	802 Gr.	100,000.

B. Gebeuteltes ungetrocknetes Mehl und zwar 1220 Gr. oder 1028 getrocknetes lieferte

Faser	8 Gr.	oder	0,807.
Kleber	158 —		15,341.
Stärke	786 —		76,459.
Eiweiſs	2 —		0,195.
Extract	74 —		7,198.
	1028 Gr.		100,000.

C. Bei der Einäscherung von 1220 Gr. ungetrocknetes und ungebeutelten Mehl blieben 20 Gr. Asche zurück.

1. Davon lösten sich bei der Digestion mit Wasser 11 Gr. auf, welche auf Curcumapapier fast gar nicht reagirten und mit salzsaurem Platinoxyd nur unbedeutenden Niederschlag gaben, folglich höchst wenig kohlensaures und andere Kalisalze *) enthielten; salpetersaures Silber lieferte zwar einen weiſsen Niederschlag von 2½ Gr., salzsaurer Baryt aber keinen, so daſs zwar salzsaure, aber (wider Vermuthen) kein schwefelsaures Salz darin vorkommt.

2. Der vom Wasser nicht aufgelöste Rest (= 9 Gr.) zerfiel bei Digestion mit reiner Salzsäure in

a) eine auflösliche Portion = 5 Gr., welche bei weiterer Prüfung zwar Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk, aber keinen kohlensauren Kalk, noch Thonerde zu erkennen gab.

*) Verwundert, so wenig kohlensaures Kali bei dieser Mehlart zu finden, verbrannte ich noch 24 ℥ ungetrockneten und ungebeutelten Mehls; ich erhielt dabei 129 im Wasser nicht auflösliche und 90 im Wasser auflösliche Theile; diese letztern Theile wirkten aber nur auf Curcuma, als sie bis zu einem Syrup waren eingedickt worden.

b) die unaufgelöste Portion = 4 Gr., bestand aus Eisenoxyd und Kieselerde.

6.

Ueber Schwefelgehalt mehrerer Vegetabilien,

vom

Professor Pleischl in Prag.

Im Weizen, Roggen, Gerste, Haber, Erbsen, Linsen, Bohnen, Mais, Hirse und Reis habe ich auf pyrochemischem Wege eine nicht unbedeutende Menge Schwefel gefunden; jedoch meine ich nicht den Schwefel, der als Schwefelsäure mit Basen verbunden in der Asche zurückbleibt.

Auch Eibischwurzel enthält Schwefel und Azot in ihrer Mischung; ich habe kohlensaures Ammoniak krystallisirt daraus erhalten. Auch im Salep kommt Schwefel und Azot vor, wiewohl verhältnifsmäfsig weniger, als in der Althäa. Auch im arabischen Gummi finde ich Spuren von Schwefel und Ammoniak.

7.

Ueber die Einwirkung des Boraxes und der Magnesia auf vegetabilische und animalische Schleime,

von

F. Lambert und A. Ludw. Giseke.

(Auszug aus einigen im physikalischen Seminario zu Halle gehaltenen zum Theile mit Versuchen begleiteten Vorträgen.)

Schon Schiller in Rothenburg bemerkte *)

*) Berliner Jahrbuch für die Pharmacie 1808. S. 186.

die merkwürdige Eigenschaft des Boraxes, mit dem Mimosenschleim eine beinahe trockene pulverige Masse zu bilden, die durch Zusatz von etwas Zucker oder Zuckersaft wieder flüssig, ja selbst noch flüssiger als der angewandte Schleim wird. Buchholz hatte schon zehn Jahre früher die Erfahrung gemacht, daſs auch die Schleime des isländischen Mooses und Saleps vermischt mit Borax eine ähnliche Verbindung darstellen *). Auch fand Buchholz daſs sich der Borax gegen den Honig ganz entgegengesetzt verhalte, ihn statt zu verdicken, vielmehr flüssiger mache, und daſs der Honig die Auflöslichkeit des Boraxes auf eine sehr auffallende Weise befördere. Die von ihm hierüber angestellten Versuche finden sich im Taschenbuche für Scheidekünstler 1815. S. 1 — 26.

Aehnliche Einwirkung der Magnesia auf *Salep* und einige andere *Schleime*, bemerkte R. Brandes **), und stellte mehrere interessante Versuche darüber an ***).

---

*) Buchholz Taschenb. für Scheidekünstler 1811. S. 238.

**) s. R. Brandes Archiv Bd. 1. S. 316.

***) Es wird noch eine englische Abhandlung über denselben Gegenstand erwähnt, im Repert. für d. Pharm. von Dr. Buchner und Dr. Kastner, Bd. 17. S. 84., ausgezogen aus New. M. Magaz. Nr. 26. Es heiſst daselbst: „M. Brunder d'Hozton hat bemerkt, daſs 20 Gran Salep in 4 Unzen Wasser aufgelöst, mit 30 Gran Magnesia versetzt, ein Gemisch hervorbringen, das nach einigen Stunden fest und dem Leim (Colle) ähnlich wird" etc. Vergleicht man aber diese Notiz mit der Mittheilung von R. Brandes, so sieht man daſs die Angaben selbst in den Gewichtsbestimmungen übereintreffen, und also nur von ein und derselben Abhandlung die Rede ist. Das englische Journal hat aus Brandes in Höxter den M. Brunder d'Hozton gemacht, so daſs also von jener angeblich englischen auf deutschen Boden

Wir hatten auch einmal zufällig Gelegenheit dieselbe Eigenschaft des Boraxes auf Mimosenschleim zu bemerken, und wurden dadurch veranlaſst, einige erweiternde Versuche darüber anzustellen, ob die Boraxsäure oder das Kali, jedes für sich angewandt, jene Masse zu bilden fähig sey, und ob noch mehrere boraxsaure Verbindungen dieselben Eigenschaften besäſsen. Wir verfuhren dabei auf folgende Weise:

a. Boraxsäure in verschiedenen Verhältnissen mit Mimosenschleim (bereitet aus 1 Theil Gummi und 3 Theile Wasser) gemischt, bewirkte keine Veränderung, sobald aber ein Antheil Kali, Natron oder Ammoniak hinzugesetzt wurde, entstand sogleich diese pulverige Masse.

b. Natron, Kali oder Ammoniak mit Mimosenschleim gemischt, zeigte keine Einwirkung; durch Zusatz von Boraxsäure bildete sich aber jene Masse sogleich.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs weder die Boraxsäure noch ein Alkali, für sich angewandt, den Mimosenschleim zum Gerinnen bringt, sondern daſs dieses nur den boraxsauren Verbindungen eigen ist. Um uns aber hiervon noch bestimmter zu überzeugen, bereiteten wir uns die Verbindungen der Boraxsäure mit Baryt, Kalk, Thonerde, Bittererde, Ammonium und Kali, und fanden, daſs alle, mit Mimosenschleim vermischt, eine compacte, etwas elastische, leicht ohne Fäden zu ziehen zertrennbare, auf der Oberfläche glänzende Masse gaben, die beim

verpflanzten Abhandlung weder der Verfasser noch der Ort existirt, wo er leben soll.

Reiben zwischen den Fingern nicht klebte, noch selbige befeuchtete. Getrocknet war die Masse ganz spröde, liefs sich jedoch etwas schwer pulvern, erhielt mit Wasser angerieben die vorige Beschaffenheit wieder und zerflofs mit etwas Zucker oder Honig vermischt; dasselbe erfolgte wenn anstatt des Zuckers oder Honigs einige Tropfen Essig-, Klee-, Wein-, Salz-, Salpeter-, Phosphor- oder Schwefelsäure hinzugesetzt wurden, wo sich die Boraxsäure von ihrer Base trennte. Schon zwey bis drei Gran eines Boraxsalzes sind hinreichend, eine halbe Unze Mimosenschleim in jene Masse umzuwandeln.

Der Tartarus boraxatus hat die Eigenschaft der Massenbildung nicht, er macht vielmehr die schon gebildete Masse wieder fliefsend; dasselbe geschieht auch durch Tartarus depuratus.

Mit dem Schleime von Amylon, durchs *Kochen* von 1 Theil Stärkemehl und 10 Theil Wasser bereitet, bilden die boraxsauren Salze eine ähnliche, doch nicht so feste, pulverige Masse, wie oben beschrieben.

Bei der Untersuchung auf andere Schleime fanden wir, dafs der Borax in den Schleimen von Flöhsamen, Leinsamen, Quittenkernen, Althäawurzel, Gerste, Reis, Meerzwiebel, Traganth, Hausenblase, Leim, Speichel, Nasenschleim, Eiter, Galle und Speisebrei, nach mehreren Tagen keine Veränderung bewirkte.

Bei der Prüfung des Magnesiumoxydes und der kohlensauren Magnesia auf Schleime, bestätigten sich die von E. Brandes angestellten Versuche, und wir fügen nur noch hinzu dafs auch Magnesium-

oxyd und kohlensaure Magnesia in den Schleimen von Flöhsamen, Leinsamen, Althäawurzeln, Gerste und Reiſs nach mehreren Tagen keine Veränderung bewirken.

Da die boraxsauren Salze auf den concentrirten Mimosenschleim so entschieden einwirken, glaubten wir vielleicht darin ein Reagens auf das Gummi zu finden, allein bei näherer Prüfung zeigte sich, daſs die sichtbare Einwirkung des Boraxes schon bei einem Schleim aufhörte, der nur $\frac{1}{18}$ Gummi enthielt. Wenn nun auch die boraxsauren Salze nicht als Reagens angewandt werden können, wo nur kleine Mengen von Gummi vorhanden sind, so bleibt es doch interessant, daſs sie allein mit dem gemeinen Gummi (in kaltem Wasser löslichen Gummi *) und dem Stärkmehle, in concentrirten Auflösungen, diese auffallende Gerinnung bewirken, und auf Bassorin (in kaltem Wasser nur anschwellendes Gummi **), wie Traganth,) und die vegetabilischen wie animalischen Schleime keine sichtbare Einwirkung zeigen. Da es uns noch an chemischen Unterscheidungsmitteln der verschiedenen Gummi- und Schleim-Arten fehlt, so mag jeder auch kleine Beitrag hiezu nicht ganz unwillkommen scheinen. Und dieſs eben war der Gesichtspunkt, aus welchem wir diesen Gegenstand bearbeiteten. Aus einem andern Gesichtspunkte werden wir vielleicht denselben Gegenstand späterhin weiter verfolgen. Denn er läſst sich anreihen an das groſse Capitel, welches von der Auflöslich-

*) Geigers Handbuch der Pharmacie Bd. 1. S. 799.

**) a. a. O. S. 802.

keit der Körper und den Bedingungen handelt, welche die Cohäsion befördern, oder vermindern.

Litteratur.

Annales of Philosophy.

1824.

(Fortsetzung von B. XIII. 128.)

April. Chrichton über Ausdehnungen namentlich des Glases und Quecksilbers 241. — Thomson über das Atomgewicht der Borax- und Weinsteinsäure 245. — Correctionen in der geraden Aufsteigung von 37 Sternen des Greenwicher Katalogs 247. — Ein Beitrag zur genauen Kenntnifs des Urans von Arfwedson, übers. aus den Abh. d. Schwed. Akad. 253. — Derselbe über das Oxydum manganoso-manganicum 267 (s. d. Jahrb. XII. S. 202) Lavy über eine neue mineralogische Substanz welche er Babingtonite nennen will, zur Ehre eines der Gründer der Londner zoologischen Gesellschaft 275. — Childerns Untersuchungen (blos vorläufige) des Babingtonites vor dem Löthrohr zeigten Kieselerde, Eisen, Mangan, Kalk, auch vermuthlich einen kleinen Antheil Titan. 277. — Astronomische Beobachtungen von Beaufoy 278. — Woodward über den Durchgang der Elektricität durch Flüssigkeiten (meist bekannte Sachen) 283. — Eine Antikritik in Beziehung auf eine Recension 285. — Brooke über die krystallische Form des Strontianhydrats, des essigsauren und salpetersauren Strontians 287. — Analyse der salpetersauren Strontiansalze von Cooper 289. — Fleming über die Torfbildung in dem Haf von Tay (Sees in Schottland) und über Torfbildung überhaupt 290. — Inhaltsanzeige der philos. Transact. von 1823. Th. II. Wollaston's Abhandl. über scheinbaren Magnetismus des Titans (s. XII. 236 d. J.) Knox über Bitumen in Mineralien) 298. Neueste Verhandlungen der Royal Society so wie der astronomischen und geologischen und mineralogischen, und medico-botanischen Gesellschaft in London 306. — Notizen: 1) Newmanns Verbesserungen des Reisebarometers (besonders durch Anbringung eiserner statt hölzerner Capseln, mit Befestigung eines in das Quecksilber tauchenden Thermometers) 313. — 2) Ueber vegetabilische Analysen: Brande's Analyse des Chinins und des Cinchonins, (s. B. XII. 464). — Döbereiners Eudiometer 316. — Neue Mineralien: Brooke's Childrenite, in Devonshire gefunden: phosphorsaure Verbindung mit Thonerde und Eisen, nach Wollastons Analyse; Brooke's Somervillite, ähnlich dem Idocrase, verhält sich aber anders vor dem Löthrohr. Kupferschaum besteht nach Brooke aus kohlensaurem Kupfer und Zink 317. — Anzeige von Titeln erst angekündigter Bücher und von Patenten.

